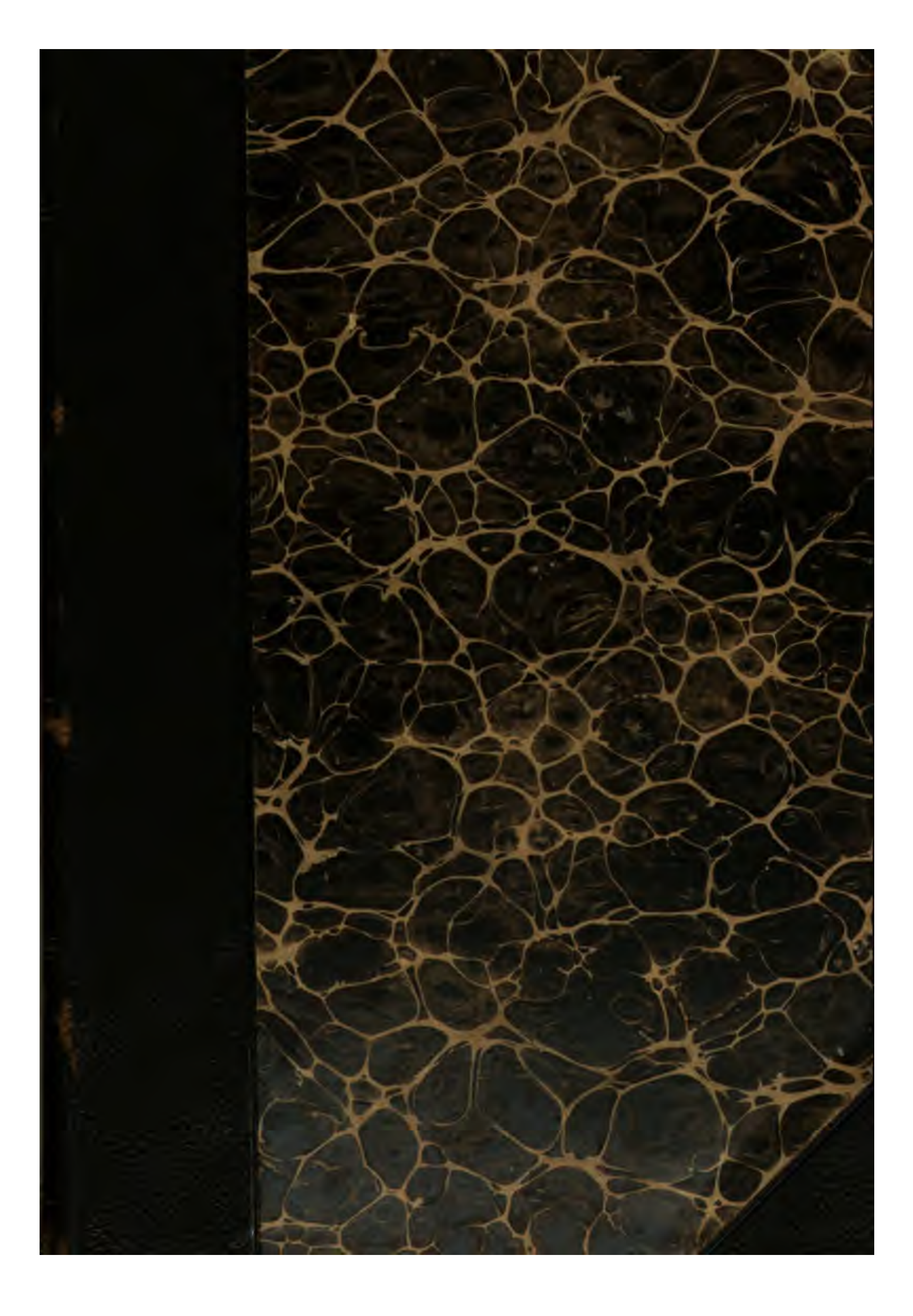



HARVARDINAE
ACADEMIAE
SIGILLUM
CHRISTO
ECCLESIAE
IN
NOV
ANG
ET
VE
RI
TAS

JAHRES-BERICHT

ÜBER DIE LEISTUNGEN

DER

CHEMISCHEN TECHNOLOGIE

mit besonderer Berücksichtigung der

Elektrochemie und Gewerbestatistik

für das Jahr

1906.

LII. Jahrgang oder Neue Folge XXXVII. Jahrgang.

Bearbeitet von

Dr. Ferdinand Fischer

Professor an der Universität in Göttingen.

(Jahrgang I bis XXV von R. v. Wagner.)

2. Abteilung: Organischer Teil.

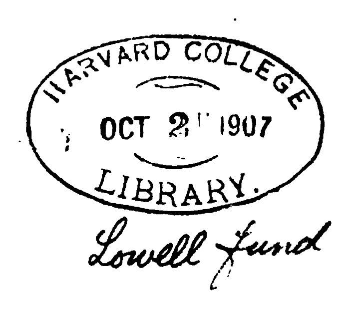
Mit 59 Abbildungen.



Otto Wigand

Verlagsbuchhandlung und Buchdruckerei m. b. H.

Leipzig 1907.



Inhalt.

I. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie.

(Seite 5 bis 221.)

(* bedeutet mit Abbildungen.)

II. Gruppe.

Kohlenhydrate, Nahrungsmittel.

(Seite 222 bis 313.)

III. Gruppe.

Gärungsgewerbe.

(Seite 314 bis 380.)

IV. Gruppe.

Faserstoffe, Färberei.

(Seite 381 bis 489.)

V. Gruppe.

Sonstige organisch-chemische Industrie.

(Seite 490 bis 549.)

Kurze Bezeichnungen der benutzten Zeitschriften.

Acetylen (Halle)	*Acetyl.*
Allgemeine Chemiker-Zeitung (Lübeck)	*Allg. Chemzg.*
Analyst (The) (London)	*Anal.*
Annalen der Landwirtschaft	*Ann. Landw.*
— der Physik und Chemie (Wiedemann)	*Ann. Phys.*
— für Gewerbe und Bauwesen (Glaser)	*Ann. Glaser*
Annales agronomiques	*Ann. agr.*
— de chimie et de physique	*Ann. chim.*
— des Mines (Paris)	*Ann. min.*
— industrielles (Paris)	*Ann. ind.*
Apothekerzeitung (Berlin)	*Apoth.*
Archiv der Pharmazie	*Arch. Pharm.*
— für Hygiene	*Arch. Hygiene*
Baumaterialienkunde (Stuttgart)	*Baumat.*
Bayrisches Brauer-Journal (Nürnberg)	*B. Brauer.*
Bayrisches Industrie- und Gewerbeblatt (München)	*Bayer. Ind.*
Berg- und hüttenmännisches Jahrbuch (Wien)	*Bergh. J.*
Berg- und hüttenmännische Rundschau (Kattowitz)	*Berg. Rundsch.*
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	*Ber. deutsch.*
Bitumen (Wiesbaden)	*Bitum.*
Blätter für Zuckerrübenbau (Berlin)	*Bl. Zucker.*
Böhmische Bierbrauer (Der)	*Böhm. Bier.*
Braunkohle (Die)	*Braunk.*
Bulletin de l'Association belge des chimistes	*Bull. Assoc.*
— de la Société chimique de Paris	*Bull. chim.*
— - - - d'encouragement (Paris)	*Bull. encourag.*
— - - - ind. de Mulhouse	*Bull. Mulh.*
— - - - ind. de Rouen	*Bull. Rouen.*
— - - - de l'industrie minérale (St. Etienne)	*Bull. min.*
— - - station agricole exp. de Gembloux	*Bull. Gembl.*
Bulletinul Soc. de Sciinte Fizice Bucuresci	*Bull. Fizice.*
Caoutchouc (le) et la Guttapercha	*Caoutchouc*
Centralblatt für Bakteriologie, 2. Abteil.	*Centr. Bakt.*
— für die Textilindustrie (Berlin)	*Centr. Text.*
— für Zuckerindustrie	*Centr. Zucker.*
Chemical News (The) (London)	*Chem. N.*
Chemikerzeitung (Cöthen)	*Chemzg.*
Chemische Industrie (Die)	*Chem. Ind.*
Chemisches Centralblatt	*Chem. Centr.*
Chemische Novitäten (Leipzig)	*Chem. Novit.*
Chemische Revue	*Chem. Rev.*
Chemische Zeitschrift (Leipzig)	*Chem. Zft.*
Comptes rendus (Paris)	*C. r.*
Comptes rendus de la Société de l'industrie minérale (St. Etienne)	*C. miner.*
Corps gras industriels (Les)	*Corps gras*

Deutsche Bierbrauer (Der)	*D. Bierbr.*
— Chemikerzeitung	*D. Chemzg.*
— Kohlenzeitung	*D. Kohlen.*
— Zuckerindustrie (Die) (Berlin)	*D. Zucker.*
Dinglers polytechnisches Journal	*Dingl.*
Elektrochemical Industry	*Elektr. Ind.*
Elektrochemische Zeitschrift	*Elektrochem.*
Elektrotechnisches Echo	*Elektr. Echo.*
Elektrotechnische Zeitschrift (Berlin)	*Elektrotechn.*
Engineer (London)	*Engineer*
Engineering (London)	*Engineering*
— and Mining Journal (New-York)	*Eng. Min.*
Färberzeitung	*Färbz.*
Fischers Jahresbericht ü. d. Leistungen d. chem. Technologie	*J.*
Gambrinus (Wien)	*Gambr.*
Gasmotorentechnik (Berlin)	*Gasmot.*
Gastechniker (Wien)	*Gastechn.*
Gasworld (The) (London)	*Gasw.*
Gazzetta chimica italiana	*Gazz. ital.*
Génie civil (Le) (Paris)	*Génie*
Gerber (Der) (Wien)	*Gerber*
Gesundheitsingenieur (München)	*Gesundh.*
Gießereizeitung	*Gießerz.*
Glückauf (Essen)	*Glf.*
Gummizeitung	*Gummizg.*
Hopfenlaube (Die)	*Hopfenl.*
Hopfenzeitung (Allgemeine)	*Hopfzg.*
Hydrotekt (Der) (Berlin)	*Hydr.*
Industries & Iron (London)	*Industries.*
Iron Age (The) (New-York)	*Ironag.*
Iron and Steel Magazine (The)	*Ironsteel*
Jern-Kontorets Annaler (Stockholm)	*Jernk.*
Journal für Gasbeleuchtung	*J. Gasbel.*
— für Landwirtschaft	*J. Landw.*
— für praktische Chemie	*J. prakt.*
— des fabricants de sucre et des destillateurs	*J. sucre.*
— de chimie physique (Genf)	*J. chimphys.*
— de pharmacie et de chimie	*J. pharm.*
— der russisch phys.-chemischen Gesellschaft	*J. russ.*
— of the American Chemical Society (Easton)	*J. Amer.*
— of the Chemical and Metallurgical Society of South Africa (Johannesburg)	*J. Metall.*
— of the Chemical Society	*J. Soc.*
— of the Franklin Institute (Philadelphia)	*J. Frankl.*
— of the Society of Arts	*J. Arts*
— of the Society of Chemical Industry (London)	*J. Chemical*
— of the Society of Dyers and Colourists	*J. Colour.*
— of the Iron and Steel Institute	*J. Iron*
Kohle und Erz (Kattowitz)	*Kohle*
Landwirtschaftliche Jahrbücher (Berlin)	*Landw. Jahrb.*
— Versuchsstation (Die)	*Landw. Vers.*
Ledermarkt Collegium	*Leder. Coll.*
Liebigs Annalen der Chemie	*Lieb. Ann.*
Metallotechnische Revue (Berlin)	*Metall. Rev.*
Metallurgie (Halle)	*Metall.*
Milchzeitung	*Milchzg.*
Mining Magazine	*Min. Mag.*

Mitteilungen a. d. Königl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin	*M. Berlin.*
— des bayrischen Gewerbemuseums	*M. bayer. G.*
— der Österr. Versuchsstation f. Brauerei in Wien	*M. Brauer.*
— des Technologischen Gewerbemuseums (Wien)	*M. Wien.*
Monatshefte für Chemie	*Monat. Chem.*
Monatsschrift für Textilindustrie (Leipziger)	*M. Textil.*
Moniteur scientifique (Paris)	*Mon. sc.*
Montan-Industrie-Zeitung (Ungarische)	*Montan*
Österreichs Wollen- und Leinenindustrie	*Österr. Woll.*
Österreichische Chemikerzeitung (Wien)	*Österr. Chemzg.*
— Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen	*Österr. Bergh.*
Österreichisch-Ungar. Zeitschrift für Zuckerindustrie (Wien)	*Österr. Zucker.*
Papierzeitung (Berlin)	*Papierzg.*
Pharmazeutische Centralhalle	*Ph. Centrh.*
— Rundschau (New-York)	*Ph. Rundsch.*
— Zeitung (Berlin)	*Pharmzg.*
Polytechnisches Centralblatt (Berlin)	*Pol. C.*
Proc. of the Royal Soc. of London	*Proc.*
Protokolle des Petersburger polytechnischen Vereins	*Prot. Petersb.*
Revue générale de chimie pure et appliquée	*Rev. chim.*
— de metallurgie	*Rev. met.*
— universelle des Mines (Lüttich)	*Rev. univ.*
Rigasche Industriezeitung	*Riga Indzg.*
School of Mines Quarterly	*School Min.*
Schwäbische Bierbrauer (Der)	*Schwäb. Bier.*
Seifenfabrikant (Der) (Berlin)	*Seifenf.*
Société industrielle du Nord de la France	*Soc. France*
Sprechsaal (Der)	*Sprechs.*
Stahl und Eisen (Düsseldorf)	*Stahleisen*
Stazioni sperimentali agrarie italiane (Rom)	*Staz. ital.*
Stevens Indicator (The) (Hoboken)	*Stevens*
Sucrerie indigène (La)	*Sucr. ind.*
— belge	*Sucr. belg.*
Sugar cane	*Sugar*
Tageszeitung für Brauerei (Berlin)	*Tagztg.*
Technische Blätter (Prag)	*Techn. Bl.*
Technologiste (Le)	*Technol.*
Technology Quarterly (Boston)	*Techn. Q.*
Tekniske Forening (Copenhagen)	*Tekn. For.*
Teknisk Tidskrift	*Tekn. Tids.*
Textile Colorist (Philadelphia)	*Text. Color.*
— Manufacturer	*Text. Man.*
Tonindustriezeitung	*Tonzg.*
Transact. of the American Inst. of Mining Engineers	*Transact.*
Trudy bak. otd. imp. russk. techn. obschtsch	*Trudy russk.*
Verhandlungen des Vereins zur Beförderung d. Gewerbfleißes	*Verh. Gewerbfl.*
Veröffentlichungen des Kaiserl. Gesundheitsamtes	*Ver. Gesundh.*
Vierteljahrsschrift (Deutsche) für öffentliche Gesundheitspflege	*V. öffent.*
Wasser (Das)	*Wasser.*
Weinlaube (Die)	*Weinlaube*
Western Brewer (The) (Chicago)	*West. Br.*
Wochenblatt für Papierfabrikation (Bieberach)	*W. Papier.*
Wochenschrift für Brauerei	*W. Brauer.*
Zeitschrift für angewandte Chemie	*Z. angew.*
— für analytische Chemie	*Z. anal.*
— für anorganische Chemie	*Z. anorg.*
— für Carbidfabrikation und Acetylenbeleuchtung	*Z. Carbid.*

Zeitschrift für physikalische Chemie	*Z. physik.*
— für physiologische Chemie	*Z. physiol.*
— für Biologie	*Z. Biol.*
— für Hygiene	*Z. Hyg.*
— für angewandte Mikroskopie	*Z. Mikrosk.*
— für öffentliche Chemie	*Z. öffentl.*
— für Farben- und Textil-Chemie	*Z. Farben.*
— für das gesamte Brauwesen	*Z. Brauw.*
— für Spiritusindustrie	*Z. Spirit.*
— für Zuckerindustrie in Böhmen	*Z. Böhmen*
— des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches	*Z. Zucker.*
— des Vereins akadem. geb. Zuckertechniker	*Z. akad.*
— (allgemeine) für Bierbrauerei und Malzfabrikation	*Z. Bierbr.*
— für die gesamte Kälteindustrie	*Z. Kälte.*
— für die gesamte Kohlensäure-Industrie	*Z. Kohlensäure*
— für d. gesamte Schieß- u. Sprengstoffwesen (München)	*Z. Sprengst.*
— für die gesamte Textilindustrie	*Z. Textil.*
— für komprimirte und flüssige Gase	*Z. Gase*
— für Elektrochemie	*Z. Elektr.*
— des Vereins deutscher Ingenieure	*Z. Ingen.*
— des Oberschlesischen Berg- und Hüttenvereins	*Z. Oberschl.*
— für praktische Geologie	*Z. Geol.*
— der deutschen geologischen Gesellschaft	*Z. geologisch.*
— für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen	*Z. Bergh.*
— für Untersuchung der Nahrungs- u. Genußmittel	*Z. Unters.*
Ziegel und Zement (Berlin)	*Ziegel.*

Abkürzungen der Maße, Gewichte u. s. w.

Meter	*m*	Hektokilogr. (100 k)	*hk*
Centimeter	*cm*	Kilogramm	*k*
Millimeter	*mm*	Gramm	*g*
Kubikmeter	*cbm*	Milligramm	*mg*
Hektoliter	*hl*	Hektowärmeeinh. (100 w)	*hw*
Liter	*l*	Wärmeeinheit	*w*
Kubikcentimeter	*cc*	Meterkilogramm	*mk*
Tonne (1000 k)	*t*	Pferdestärke	*Pf.*

I. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie.

Alkoholpräparate, organische Säuren.

Holzverkohlung. M. Klar (Z. angew. 1906, 1319) empfiehlt 1. Kostenlose Vortrocknung und Vorwärmung des Holzes. 2. Verkohlung großer Chargen auf einmal in horizontalen Großraumretorten mit Wagenchargierung und eventuell Anwendung von Gasfeuerungen. 3. Auswaschung der unkondensierbaren Gase und kostenlose Vorwärmung derselben vor der Verbrennung. 4. Absaugen der unkondensierbaren Gase. 5. Gewinnung eines teerfreien Holzessigs direkt aus dem Verkohlungsprozeß unter Abscheidung des Teeres in konzentrierter Form. 6. Kontinuierliche Rohholzgeistgewinnung und Eindampfung der Calciumacetatlauge mit Abdampf als Heizmittel. 7. Kontinuierliche und mechanische Eintrocknung des Calciumacetatbreies.

Verfahren zur Gewinnung von Fuselöl und dessen Bestandteilen von F. Ehrlich (D. R. P. Nr. 177 174) ist dadurch gekennzeichnet, daß hydrolisiertes oder verdautes Eiweiß oder Eiweißspaltungsprodukte (Aminosäuren) bei Gegenwart von kohlehydrathaltigen Medien der Einwirkung von Gärungserregern ausgesetzt und das entstandene Fuselöl oder seine Bestandteile in an sich bekannter Weise von dem gleichzeitig gebildeten Äthylalkohol getrennt werden. — Es werden z. B. 10 hk Kartoffeln im Henzeapparat gedämpft und nach der Verkleisterung mit 20 k Grünmalz im Vormaischbottich bei 60 bis 65° verzuckert. Zu der noch heißen Maische setzt man nun Rohleucin in beliebigen Mengen hinzu, z. B. im vorliegenden Falle 25 k Rohleucin, und erhitzt so lange, bis die Substanz vollkommen in Lösung gegangen ist. Die so vorbereitete Maische wird nun im Gärbottich mit Brennereihefe in geeigneter Weise versetzt und bei 25 bis 30° vergoren. Während der Gärung vollzieht sich die Umwandlung des zugesetzten Leucins in Amylalkohol, der bei der späteren Destillation der Maische mit dem Rohspiritus gewonnen wird. Zur Abscheidung des Fuselöls wird entweder der Rohspiritus in bekannter Weise in Kolonnenapparaten fraktioniert oder die Maische direkt in Feinspritapparaten entsprechend behandelt, wobei der Spiritus wie sonst in raffinierter Form erhalten wird, während

sich der Amylalkohol in den Fuselölabscheidern sammelt. Man würde in diesem Falle aus 10 hk Kartoffeln und 25 k Rohleucin 120 *l* Feinsprit und etwa 10 k Amylalkohol gewinnen. — Ist das Leucin nicht vollkommen in Amylalkohol übergeführt, so wird der ursprünglichen Maische noch etwas frische Maische und frische Hefe zugesetzt, worauf dann in der beschriebenen Weise bis zur quantitativen Umwandlung des Leucins vergoren wird. — Oder 10 hk Melasse von 80° Br. und etwa 50 Proz. Zuckergehalt werden nach Vorerhitzen in Druckkesseln zur Sterilisierung mit dem zwei- bis dreifachen Gewicht Wasser vermischt, die so erhaltene Flüssigkeit mit Salz- oder Schwefelsäure schwach angesäuert, zur Vertreibung der flüchtigen Fettsäuren, wie Ameisensäure und Essigsäure, einige Zeit erhitzt und dann auf die Gärtemperatur abgekühlt. Ungefähr $^1/_3$ dieser Melassemaische wird zunächst mit der für die Gesamtmenge erforderlichen Hefe versetzt und darin bei der Anstelltemperatur von etwa 20 bis 23° einige Stunden vorgestellt. Hierzu werden dann die übrigen $^2/_3$ der Melassemaische gegeben, in der zuvor die in Fuselöl überzuführende Leucinmenge in Form von beispielsweise 80 k Rohleucin aufgelöst wurde. Es wird dann wie gewöhnlich bei 25 bis 30° vergoren, worauf ebenso, wie dies in den Melassebrennereien üblich ist, die dabei entstehenden Produkte durch fraktionierte Destillation voneinander getrennt werden. In diesem Falle erhält man bei vollständiger Umwandlung des Leucins etwa 3 hl Spiritus und etwa 40 k Amylalkohol.

Die Bildung von Fuselöl bei Acetondauerhefe-Gährung bespricht H. Pringsheim (Ber. deutsch. 1906, 3713). — Derselbe (Z. Bakt. 15, 300) bestreitet die Fuselölbildung durch Bakterien und will die Bildung höherer Alkohole auf die Zersetzung von Hefeeiweiß zurückführen.

Bestimmung von Formaldehyd. Nach F. Russ und B. Larsen (M. Wien 1906, 85) geben das jodometrische, das Ammoniak- und das Sulfit-Verfahren bei reinem Aldehyd übereinstimmende Werte, nicht aber bei Handels-Aldehyd.

Zur Methylalkoholbestimmung in Formaldehydlösungen wird nach O. Blank und H. Finkenbeiner (Ber. deutsch. 1906, 1326) 1 g der zu prüfenden Formaldehydlösung in ein Gemisch von 50 cc $^2/_1$-n. Chromsäure-Lösung (66,86 g Chromsäure im Liter) und 20 cc reiner konzentrierter Schwefelsäure von 98 Proz. eingetragen. Nach etwa 12 Stunden langem Stehenlassen wird die Flüssigkeit zu 1 *l* verdünnt; hierauf werden 50 cc der verdünnten Lösung mit einem Körnchen Kaliumjodid versetzt und mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlösung zurücktitriert:

$$H.CHO + O_2 = CO_2 + H_2O$$
$$CH_3.OH + 3O = CO_2 + 2H_2O.$$

Bei der Elektrolyse der Alkalimethylaten oder Äthylaten entstehen nach B. Szilard (Z. Elektr. 1906, 393) die entsprechenden Carbonsäureester. Verwendet man bei einer solchen

Elektrolyse als Anode keine Kohle oder Edelmetall, so entsteht a) wenn die Stromdichte eine geringe ist, die Alkoholatverbindung des entsprechenden Metalles; b) wenn die Stromdichte eine sehr große ist, die Alkoholatcarbonsäureester des Metalls; c) bei mittlerer Stromdichte: eine Mischung obiger zwei Salze. — Diese Reaktionen vollziehen sich nur bei sehr guter Kühlung und vor allem bei Verwendung von wirklich absolutem Alkohol und bei Ausschluß von jeder Nässe.

Zur Herstellung von Jodmethyl und Jodäthyl läßt man nach Weinland und K. Schmid (D. R. P. Nr. 175209) in eine Lösung von 166 g Kaliumjodid in 166 g Wasser unter Erwärmen auf dem Wasserbade 126 g Dimethylsulfat bez. 154 g Diäthylsulfat eintropfen. Jodmethyl bez. Jodäthyl destillieren sogleich in quantitativer Ausbeute ab.

Verfahren zur Darstellung von Aldehyden der allgemeinen Formel $\frac{R}{R_1}>CH.CHO$ (R = Alkyl oder Aryl oder Aralkyl; R_1 desgl.) von G. Darzens (D. R. P. Nr. 174239) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Kondensation von Ketonen mit Monochloressigestern und nachfolgende Verseifung erhältlichen disubstituierten Glycidsäuren für sich oder bei Gegenwart von Wasser auf höhere Temperatur erhitzt. — Der aus Methylnonylketon und Chloressigester erhaltene Glycidsäureester (Sp. 16 mm 165 bis 170°) wird auf bekannte Weise verseift und die entstehende Säure im Vakuum auf über 120° erhitzt. Der dabei überdestillierende Methylnonylacetaldehyd wird durch nochmaliges Übersieden oder auf sonst bekannte Weise gereinigt. Es siedet unter 16 mm Druck bei 119 bis 122° und liefert ein bei 101 bis 102° schmelzendes Semicarbazon. — Der aus p. Tolylmethylketon und irgend einem Halogenessigester erhaltene Glycidsäureester (Sp. 16 mm 160 bis 164°) wird auf bekannte Weise verseift und die entstehende Säure mit etwas Wasser im Rührautoklaven auf 150° erhitzt. Sobald der im Gefäß entstehende Druck nicht mehr zunimmt, kühlt man ab und isoliert den entstandenen p-Methylhydratropaaldehyd auf bekannte Weise aus der Reaktionsmasse. Der Aldehyd siedet unter 19 mm Druck bei 107 bis 108° und liefert ein bei 159 bis 160° schmelzendes Semicarbazon. — Der aus Methylbenzylketon und Chloressigester erhaltene Methylbenzylglycidsäureester (Sp. 16 mm 175 bis 180°) wird verseift und die erhaltene Säure im Vakuum auf über 140° erhitzt. Das nach Beendigung der Kohlensäureentwickelung überdestillierende Öl wird durch fraktionierte Destillation oder auf sonst übliche Weise gereinigt. Der so erhaltene Methylphenylbutylaldehyd $\frac{C_6H_5.CH_2}{CH_3}>CH.COH$ siedet unter 19 mm Druck bei 129 bis 130° und liefert ein bei 70 bis 72° schmelzendes Semicarbazon.

Verfahren zur Darstellung von fetten, aromatischen oder hydroaromatischen Aldehyden der Formel

$\frac{R}{R}>CH.CHO$ oder $\frac{R}{R_1}>CH.CHO$ von A. Béhal und M. Sommelet (D. R. P. Nr. 177614) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Alkoxyglykole vom Typus $\frac{R}{R}>C(OH).CH_2(OH)$ oder $\frac{R}{R_1}>C(OH).CH_2(OX)$ der Einwirkung von Säuren unterworfen werden. — 100 Teile eines Alkoxymethylpropanols, z. B. Methoxymethylpropanol oder Äthoxymethylpropanol, werden mit 200 Teilen 20proz. Schwefelsäure erhitzt, indem man gleichzeitig den gebildeten Aldehyd durch einen Dampfstrom übertreibt, bis das Destillat kein Öl mehr enthält. — Oder 100 Teile Äthoxymethylnonanol werden mit 100 Teilen entwässerter Oxalsäure 3 oder 4 Stunden lang im Ölbade auf 110 bis 115° erhitzt und der abgespaltene Aldehyd alsdann im Dampfstrom übergetrieben, durch fraktionierte Destillation oder auf sonst übliche Weise gereinigt. — Unter Benutzung dieser Arbeitsweise sind auch Aldehyde aus den nachstehenden aromatischen oder hydroaromatischen Alkoxyglykolen als Ausgangsmaterialien darstellbar:

Äthoxy(1)phenyl(2)propanol(2) $C_6H_5.COH(CH_3).CH_2.OC_2H_5$,

Äthoxy(1)phenyl(3)methyl(2)propanol(2) $C_6H_5.CH_2.COH(CH_3).CH_2.OC_2H_5$,

Äthoxy(1)cyclohexylpropanol(2) $C_6H_{11}.COH(CH_3).CH_2.OC_2H_5$.

Die Aldehyde sind meist direkt als Riechstoffe zu verwenden, sowie als Ausgangsmaterialien zur Herstellung anderer gewerblich verwertbarer Produkte, wie Alkohole-Säuren u. s. w. — Aldehyde:

Diäthylacetaldehyd $(C_2H_5)_2CH.CHO$, Sp. 117–118°, Oxim Sp. 34 mm 95°.
Dipropylacetaldehyd $(C_3H_7)_2CH.CHO$, Sp. 159–161°, Oxim Sp. 47 mm 126°.
Diisobutylacetaldehyd $(C_4H_9)_2CH.CHO$, Sp. 182–184°, 23 mm 112–113°.
Diisoamylactaldehyd $(C_5H_{11})_2CH.CHO$, Sp. 11 mm 103—105°, Oxim Sp. 20 mm 150—152°.

Verfahren zur Darstellung von Alkoxyglykolen der Formeln $\frac{R}{R_1}>C(OH).CH_2(OX)$ und $\frac{R}{R}>C(OH).CH_2(OX)$ von A. Béhal und M. Sommelet (D. R. P. Nr. 177615) besteht darin, daß Alkoxyketone $R.CO.CH_2(OX)$ oder Alkoxyessigester $(RO)CO.CH_2(OX)$ mit 1 bez. 2 Mol. von Organomagnesiumverbindungen umgesetzt werden. — Zu einer absolut ätherischen Lösung von 2 Mol. der Organomagnesiumverbindungen läßt man unter Kühlung und Rühren eine ätherische Lösung von 2 Mol. der Äthoxyketone oder von 1 Mol. des Alkoxyessigesters (bez. Phenoxyessigesters) zufließen. Die Reaktion wird durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt, worauf die Reaktionsmasse durch Zusatz von Eiswasser und etwas Säure zersetzt wird. Die ätherische Lösung wird abgetrennt,

der Äther abgesiedet und der Rückstand durch Wasserdampfdestillation oder durch fraktionierte Destillation gereinigt, z. B.:

Äthoxy 1 Methyl 2 propanol 2 $(CH_3)_2C.OH.CH_2OC_2H_5$ (aus Äthoxyessigester und $CH_3Mg.I$), Sp. 129°.

Äthoxy 1 Äthyl 2 Butanol 2 $(C_2H_5)_2C.OH.CH_2OC_2H_5$ (aus Äthoxyessigester und $C_2H_5Mg.Br$), Sp. 168°.

Äthoxy 1 Propyl 2 Pentanol 2 $(C_3H_7)_2C.OH.CH_2OC_2H_5$ (aus Äthoxyessigester und $C_3H_7Mg.Br$), Sp. 201°.

Äthoxy 1 Methyl 4 Butyl 2 Pentanol 2 $(C_4H_9)_2C.OH.CH_2OC_2H_5$ (aus Äthoxyessigester und $C_4H_9Mg.Br$), Sp. 25 mm 115 bis 118°, spez. Gew. 0,8796, 10°.

Äthoxy 1 Methyl 5 Amyl 2 Hexanol $(C_5H_{11})_2CHO.CH_2OC_2H_5$ (aus Äthoxyessigester und $C_5H_{11}Mg.Br$), Sp. 25 mm 143 bis 144°.

Äthoxy 1 Allyl 2 Penten 4 ol 2 $(C_3H_5)_2COH.CH_2OC_2H_5$ (aus Äthoxyessigester und $C_3H_5Mg.Br$), Sp. 25 mm 101 bis 102°.

Verfahren zur Darstellung von Aldehyden und Ketonen aus Alkoholen von W. Lang (D. R. P. Nr. 166357) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkohole oder Körper mit Alkoholgruppen mit Manganisalzen oder deren Doppelsalzen in saurer Lösung oder Suspension behandelt unter Vermeidung eines größeren Überschusses an Oxydationsmitteln und einer höheren Temperatur. — 47,5 k Manganoammonsulfat der Formel $MnSO_4.{}^1/_2(NH_4)_2SO_4$ (dieses Salz wird aus heißer saurer Lösung mit überschüssigem Ammonsulfat erhalten und bildet gelbe wasserfreie Kristalle. Mit kaltem Wasser zerfällt es in $MnSO_4.(NH_4)_2SO_4 + aq$ und $MnSO_4.aq$) werden mit 42 k Wasser und 80 k 98proz. Schwefelsäure in einem verbleiten Gefäß mit Rührwerk der Elektrolyse unterworfen. Das Gefäß selbst kann als Anode dienen; die Kathode kann ebenfalls aus Blei bestehen. Die anodische Stromdichte kann innerhalb weiter Grenzen schwanken; sie betrug z. B. 3,5 Ampere auf 1 qc. Nachdem eine Strommenge von 6000 Amperestunden durch den Apparat geschickt ist, ist das Mangan als Manganisalz vorhanden, und zwar als Ammoniummanganalaun $Mn_2(SO_4)_3.(NH_4)_2SO_4$, der zum größten Teil in sehr feiner Verteilung ausgeschieden ist. Dieses Salz zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von braunem flockigen Manganoxyd. Mit der so erhaltenen Manganoxydmischung oxydiert man 4 k Methylalkohol unter Kühlung, wobei das rote Oxydationsgemisch unter Bildung von Oxydulsalz vollkommen hell wird. Der Formaldehyd wird ausgetrieben und entweder absorbiert oder in anderer Weise gewonnen. Ausbeute 2,4 k Formaldehyd. Die Manganmischung geht zur erneuten Elektrolyse zurück. — Mit einer aus 47,5 k Manganoammonsulfat, 45 k Wasser und 75 k 98proz. Schwefelsäure elektrolytisch erhaltenen Manganoxydmischung werden, nachdem man noch 15 k Wasser zugesetzt hat, 17 k Menthol zur Reaktion gebracht. Die Temperatur ist tunlichst auf 30 bis 40° zu halten. Das gebildete Menthon wird in bekannter Weise isoliert. Ausbeute 14 k Menthon.

Verfahren zur Darstellung von tertiären Alkoholen der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 166898) besteht darin, daß man Magnesiumhalogenalkyl- bez. aryldoppelverbindungen auf Carbonsäuren der Formel: $R.C\genfrac{}{}{0pt}{}{\lessgtr O}{\diagdown OH}$ (worin R einen beliebigen Alkyl- oder Arylrest bedeutet), und zwar in dem Mengenverhältnis von mehr als 1 Mol. Magnesiumverbindung auf 1 Mol. Säure, einwirken läßt und die so erhaltenen Zwischenprodukte mit Wasser bez. Säuren behandelt. Zu 48 Teilen Magnesiumspänen werden in einem mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührwerk versehenen Apparate allmählich 800 Teile einer 25proz. Brommethylätherlösung gegeben, wobei beständig gerührt und gekühlt wird. Es bildet sich dabei eine Lösung der Doppelverbindung: $Mg\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Br}{\diagdown CH_3} . C_2H_5 . O . C_2H_5$. In diese werden (gleichfalls unter Kühlen und Rühren) 58 g Isobuttersäure, verdünnt mit dem gleichen Volumen Äther, langsam eingetragen. Unter lebhafter Methanentwickelung und spontaner Erwärmung erfolgt Wechselwirkung. Die Lösung scheidet bei längerem Stehen einen Niederschlag aus. Nach 24 Stunden wird dieser durch Zusatz von Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Um die unveränderte Isobuttersäure zu entfernen, wird die Ätherlösung mit Soda entsäuert, dann über Potasche getrocknet und endlich durch fraktionierte Destillation ein bei 117° siedendes Öl erhalten, das den bekannten tertiären Alkohol der Formel: $\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2}{C_3H_7}\!\!>C.(OH)$ darstellt. — Oder in die Magnesiumbromäthylätherlösung (hergestellt aus 48 Teilen Magnesiummetall, 218 Teilen Äthylbromid und 300 Teilen Äther) wird unter Rühren und Kühlen langsam eine ätherische Lösung von 122 Teilen Benzoesäure eingetragen. Es scheidet sich unter Freiwerden von Äthan ein Niederschlag aus. Nach eintägigem Stehen wird Eiswasser und verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt, bis alles in Lösung gegangen ist. Die wässerige Salzlösung wird darauf entfernt und die ätherische Lösung durch mehrmaliges Schütteln mit Sodalösung von unangegriffener Benzoesäure befreit. Nach dem Trocknen über Potasche wird der Äther aus dem Wasserbade abdestilliert und das zurückbleibende Öl der Vakuumdestillation unterworfen. Bei 110° unter 12 mm Druck geht es konstant über. Das zunächst farblose Öl färbt sich bald etwas gelbgrünlich. Es ist der tertiäre Alkohol Diäthylphenylcarbinol der Formel:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{(C_2H_5)_2}{C_6H_5}\!\!>C.(OH).$$

Verfahren zur Darstellung von tertiären Alkoholen derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 166899) besteht darin, daß man Magnesium-Halogenalkyl- bez. -aryldoppelverbindungen auf Salze von Carbonsäuren der Formel: $R.C\genfrac{}{}{0pt}{}{\lessgtr O}{\diagdown OM}$ (worin R einen beliebigen Alkyl- oder Arylrest und M ein einwertiges salzbildendes Atom bez. eine

gleichwertige Gruppe, wie Ammonium, bedeutet) einwirken läßt und die so hergestellten Zwischenprodukte mit Wasser bez. Säuren behandelt. Aus 109 Teilen Bromäthyl, 24 Teilen Magnesiumspäne und 250 Teilen absolutem Äther wird die bekannte Doppelverbindung

$$Mg{<}^{Br}_{C_2H_5} . C_2H_5 . O . C_2H_5$$

dargestellt. In die entstandene Lösung werden unter Kühlen und Rühren 98 Teile fein gepulvertes Kaliumacetat, die aufs sorgfältigste mit 200 Teilen absolutem Äther angeschlemmt sind, langsam eingetragen. Unter Erwärmung scheiden sich reichliche Mengen eines grauen Niederschlages ab, welcher das oben erwähnte Zwischenprodukt darstellt. Man läßt die Mischung etwa 24 Stunden stehen und zersetzt dann mit Eis und verdünnter Salzsäure. Dabei gehen die Salze in die wässerige Lösung, das gebildete Methyldiäthylcarbinol in den Äther über. Durch fraktionierte Destillation oder sonst in geeigneter Weise wird der Alkohol als farblose Flüssigkeit mit den bekannten Eigenschaften isoliert. — Oder mit einer absolut-ätherischen Lösung der bekannten Magnesiumjodmethylätherdoppelverbindung der Formel: $Mg{<}^{J}_{CH_3} . C_2H_5 . O . C_2H_5$ (dargestellt aus 48 Teilen Magnesium, 284 Teilen Jodmethyl und 500 Teilen Äther) werden 196 Teile fein gepulvertes Kaliumacetat, suspendiert in 300 Teilen Äther, in Reaktion gebracht. Das salzartige Zwischenprodukt wird nach 24stündigem Stehen, wie oben beschrieben, zersetzt. Das entstandene Trimethylcarbinol wird aus der wässerigen Lösung durch Zusatz von Kochsalz ausgesalzen und geht in den Äther über. Nachdem die ätherische Lösung über Potasche getrocknet ist, wird der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Öl fraktioniert. — Aus 24 Teilen Magnesiumspäne und 95 Teilen Brommethyl, gelöst in 400 Teilen absolutem Äther, stellt man eine Brommethylmagnesiumätherlösung dar. In diese trägt man 216 Teile des Natronsalzes der bekannten Cyclocitrilidenessigsäure ein, wobei man zweckmäßig längere Zeit durchrührt. Nach 24 Stunden hat sich ein Niederschlag abgeschieden. Man zersetzt diesen durch Wasser und leitet durch das Gemisch längere Zeit Wasserdampf. In der Vorlage kondensieren sich Äther, Wasser und ein Öl, welches beim Durchschütteln des Destillates völlig in den Äther übergeht. Man trennt die Ätherlösung im Scheidetrichter, trocknet sie über geglühtem Natriumsulfat und fraktioniert sie zuletzt im Vakuum. Als farbloses, konstant siedendes Öl geht bei 12 mm und 130° das Carbinol der folgenden Formel über:

```
          CH3
           .
           C
         /   \\
      CH2     C.CH:CH.C(CH3)2OH.
       |      |
      CH2     C(CH3)2
         \   /
          CH2
```

Es besitzt intensiven Veilchengeruch.

Verfahren zur Herstellung von symmetrischen Dihalogenderivaten tertiärer Alkohole von der Formel: $R.C(OH)(CH_2.Halogen)_2$ der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 168941) besteht darin, daß man die durch die Einwirkung von symmetrischen Dihalogenacetonen auf die bekannten Magnesiumhalogenradikal-Doppelverbindungen erhältlichen Produkte mit Wasser oder Säuren behandelt. — Diese β-substituierten Dihalogenhydrine bilden wertvolle Ausgangsmaterialien für physiologisch wertvolle Derivate. — 48 Teile Magnesiumspäne werden in einen mit Rückflußkühler und Rührwerk versehenen Apparat, welcher durch Eis gekühlt werden kann, gebracht und mit der genügenden Menge wasser- und alkoholfreien Äthers übergossen. Dann läßt man aus einem Scheidetrichter langsam und unter beständigem Rühren 218 Teile Bromäthyl, welche mit dem gleichen Volumen Äther verdünnt sind, zutropfen. Unter Erwärmen löst sich das Metall, wobei sich die bekannte Doppelverbindung $Mg\genfrac{<}{}{0pt}{}{Br}{C_2H_5}.C_2H_5.O.C_2H_5$ bildet. Zu der so erhaltenen Lösung von Bromäthylmagnesium werden nach und nach bei sorgfältiger Kühlung und unter Rühren 254 Teile symmetrisches Dichloraceton, gelöst in der entsprechenden Menge trockenen Äthers, hinzugefügt; das Gemisch bleibt über Nacht stehen, dann wird es vorsichtig mit Eis und Wasser versetzt. Man gibt nun so viel verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis die ausgefallene Magnesiumverbindung in Lösung gegangen ist. Hierauf wird die Ätherlösung abgezogen, getrocknet und durch Abdestillieren des Äthers konzentriert. Durch Destillation des Öles im Vakuum wird das neue β-Äthyldichlorhydrin der Formel:

$$\begin{array}{c} CH_2.Cl \\ | \\ C_2H_5.C.(OH) \\ | \\ CH_2.Cl \end{array}$$

als farbloses, aromatisch riechendes Öl gewonnen, welches bei 77° und 15 mm Druck unzersetzt siedet. — Ersetzt man das Bromäthyl durch 312 Teile Jodäthyl, so gelangt man zu dem gleichen Resultate.

Verfahren zur Darstellung von Aminoalkoholen der allgemeinen Formel:

$$\begin{array}{c} CH_2.N\genfrac{<}{}{0pt}{}{X}{X_1} \\ | \\ R - C - OH \\ | \\ CH_2.N\genfrac{<}{}{0pt}{}{X}{X_1} \end{array}$$

(worin R Alkyl oder Aryl, X bez. X_1 entweder ein Wasserstoffatom oder Alkyl oder Aryl bedeuten können) der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 173610) besteht darin, daß man auf β-substituierte Dihalogenhydrine der Zusammensetzung

$$\begin{array}{c} CH_2 . \text{Halogen} \\ | \\ R - C - OH \\ | \\ CH_2 . \text{Halogen} \end{array}$$

Ammoniak oder organische Basen einwirken läßt. — Man erhitzt im Autoklaven eine Lösung von 180 Teilen Dimethylamin in 600 Teilen Wasser mit 157 Teilen β-Äthyldichlorhydrin 3 Stunden lang auf 180°. Die so erhaltene mehr oder weniger gefärbte Flüssigkeit wird mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert und wiederholt mit Äther extrahiert. Die nach dem Abhebern des Äthers verbleibende saure Lösung wird dann auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand nach dem Überschichten mit Äther durch Natronlauge, welcher man noch einige Stangen festes Ätznatron beigibt, zersetzt. Das in Freiheit gesetzte Gemenge von Dimethylamin und der neuen Base, gelöst in Äther, wird abgehoben, über Ätznatron getrocknet und nach der Entfernung des Dimethylamins und Äthers im Vakuum destilliert. Das neue β-Äthyltetramethyldiaminoglycerin ist ein wasserhelles Öl, welches bei 87° und 17 mm Druck konstant siedet, auch bei gewöhnlichem Drucke unzersetzt destilliert werden kann. — Mit Säuren bildet es Salze, und zwar vermag es sich als zweibasische Substanz sowohl mit 1 Mol. einer einbasischen Säure zu neutralen Salzen zu vereinigen wie mit 2 Mol. zu sauren Salzen. Mit mehrbasischen Säuren erfolgt die Verbindung in entsprechenden Verhältnissen. — Oder man erhitzt im Autoklaven 372 Teile Anilin und 246 Teile β-Äthyldibromhydrin etwa 5 Stunden lang auf 200°. Die durch Abscheiden von bromwasserstoffsaurem Anilin teilweise festgewordene Reaktionsmasse wird in verdünnter Salzsäure gelöst und zur Entfernung des der Reaktion entgangenen Dibromhydrins zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Darauf wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und die sich abscheidende Alkoholbase in Äther aufgenommen. Die im Scheidetrichter von der wässerigen Salzlösung getrennte Ätherlösung der Base wird über gepulvertem Ätzkali getrocknet, durch Destillation auf dem Wasserbade vom Äther befreit und der Destillation im Vakuum unterworfen. Zunächst geht Anilin und dann bei 145 bis 148° und 17 mm Druck der neue Körper als gelbes Öl von chinolinähnlichem Geruche über. — 205 Teile β-Phenyldichlorhydrin werden mit einer Lösung von 180 Teilen Dimethylamin in 500 Teilen Wasser im Autoklaven 3 Stunden lang auf 180° erhitzt. Die mehr oder minder gefärbte Reaktionsmasse wird genau so aufgearbeitet, wie es im Beispiel I beschrieben ist. Das β-Phenyltetramethyldiaminoglycerin der Formel:

$$\begin{array}{c} CH_2 . N\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \\ | \\ C_6H_5 - C - OH \\ | \\ CH_2 . N\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \end{array}$$

wird so als gelbliches Öl von basischem Geruche gewonnen, welches bei 139,5° und 11 mm Druck konstant siedet.

Verfahren zur Darstellung organischer Substanzen aus kohlenstoff- oder wasserstoffreicheren Ausgangsmaterialien durch teilweise Verbrennung von J. Walter (D. R. P. Nr. 168291) ist dadurch gekennzeichnet, daß man das mit oder ohne Kontaktsubstanz zu erhitzende Gemisch von Ausgangsmaterial und Luft oder Sauerstoff mit Wasserdampf verdünnt. Man leitet z. B. ein Gemisch von Methylalkoholdampf, Wasserdampf und Luft in einen Verteiler, aus dem drei kurze wagrechte Arme herausführen, welche je in ein lotrechtes Kupferrohr münden, in dem Kupferasbest auf einer gelochten Kupferplatte in dünner Schicht lagert. Der Kupferasbest wird bei Beginn der Operation in jedem Rohre an einer die Wandung berührenden Stelle von außen mittels einer Gebläselampe zum Glühen gebracht, die Glut breitet sich bald gleichmäßig über alle drei Flächen aus, unterhält sich durch die Verbrennungswärme und wird zeitweise durch über den Flächen befindliche Glimmerfenster beobachtet. Unterhalb der drei Erhitzungsräume vereinigen sich diese drei Rohre wieder zu einem, dieses mündet in einen Röhrenkühler, aus dem die kondensierte wässerige Formaldehydlösung in ein Sammelgefäß abläuft.

Zur Herstellung konzentrierter Ameisensäure trägt man nach M. Hamel (D. R. P. Nr. 169730) zunächst 100 k trockenes Formiat in etwa 100 k 90proz. Ameisensäure ein und läßt dann allmählich unter Kühlen etwa 75 k Schwefelsäure 66° Bé. einlaufen. Dem Reaktionsgemisch fügt man dann von neuem und in gleicher Weise 100 k Formiat und 75 k 66gradiger Schwefelsäure hinzu und wiederholt dieses so oft, als das betreffende Gefäß aufzunehmen vermag, ohne daß es des Zusatzes neuer Mengen Ameisensäure zum Lösen bedarf. Es fällt hierbei neutrales Sulfat aus, von welchem die Ameisensäure in bekannter Weise durch Destillation getrennt wird. Statt der etwa 90 Proz. starken Ameisensäure, welche nach diesem Beispiel gewonnen wird, erhält man in gleicher Weise eine solche von 99 bis 100 Proz., wenn man zum Lösen eine Ameisensäure dieser Stärke und auf je 100 k trockenen Formiats etwa 70 k Schwefelsäuremonohydrat anwendet, und man gelangt auch bei Verarbeitung von feuchtem Formiat zu demselben Ergebnis, wenn man eine rauchende Schwefelsäure benutzt, deren Anhydridgehalt dem Feuchtigkeitsgehalt des Formiats entsprechend gewählt ist.

Zur Herstellung von Formiaten genügt es nach Angabe der Elektrochemischen Werke (D. R. P. Nr. 179515), daß man das Ätzalkali des Handels in größere Stücke zerschlägt und sie mit dem Feuchtigkeitsgehalt, den sie besitzen, etwa bis 4 Proz. in den Reaktionsapparat bringt und das Kohlenoxyd unter Druck bei einer Anfangstemperatur von 100 bis 120° (im Heizkörper gemessen) auf die Stücke einwirken läßt. Die Stücke werden durch ein geeignetes Rührwerk in Umdrehung versetzt, worauf die Bildung von Formiaten unter Wärme-

entwickelung sofort eintritt. Das an den Oberflächen der Ätzalkalistücke gebildete Formiat fällt ab, so daß das Gas stets von neuem auf die von dem Formiat befreiten Ätzalkalistücke zur Einwirkung gelangen kann und das gesamte Ätzalkali in kurzer Zeit in Formiat umwandelt. Nachdem etwa $^2/_3$ des angewendeten Ätzalkalis umgewandelt sind, setzt man etwas Wasser, jedoch nur etwa 2 Proz. des angewendeten Ätznatrons, hinzu, um die bereits staubförmig gewordene Masse zusammenzuballen und so die bis dahin noch nicht vollständig umgesetzten Ätznatronstücke frei zu legen.

Essiggärung. Nach Versuchen von E. Buchner und R. Gaunt (Lieb. Ann. 349, 140) verdanken die Essigbakterien ihre oxydierende Wirkung der Gegenwart eines Enzymes, welches als Alkoholoxydase bezeichnet wird.

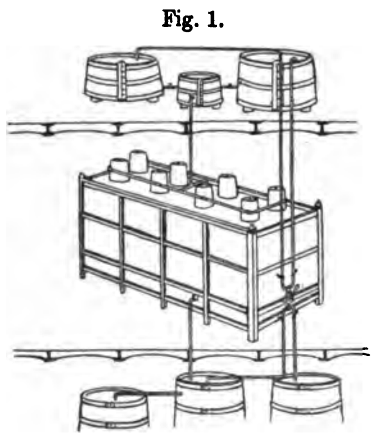
Schnellessig- und Weinessigbakterien untersuchte eingehend W. Henneberg (W. Brauer. 1906, 337). Die Untersuchungen werden fortgesetzt. — Über Ökologie, Anhäufungen nach Beijerinck referiert Stockhausen (das. S. 356).

Bakterien in der Schnellessigfabrik. Nach W. Henneberg (Essig-Ind. 1905 Nr. 46 u. 49) wird Essig zuweilen trübe, oder es bilden sich auf der Oberfläche Pilzhäute, oder Schleimfäden durchsetzen die Flüssigkeit, oder dicke gallertartige Schleimmassen bilden sich an der Oberfläche oder als Bodensatz des Essigs. Der Essig wird, wenn er lange in verdünntem Zustande lagert, ärmer an Säure und kann sogar völlig säurefrei werden. Manchmal kann auch das Aroma verändert werden, an dessen Stelle ein unangenehmer Geruch und Geschmack hervortreten kann. Diese Veränderungen sind durch Organismen, die im fertigen Essig zu leben vermögen, entstanden. Trübe kann der Essig durch größere Mengen von Essigaalen oder durch fein verteilte Essigbakterien werden (z. B. B. ascendens). Eine Pilzhaut auf der Oberfläche wird ebenfalls durch Essigbakterien oder durch Kahmhefe hervorgerufen. Die Schleimmassen werden durch das Schleimessigbakterium (B. xylinum) gebildet. Im allgemeinen hält sich der Essig um so schlechter, je geringer sein Gehalt an Essigsäure ist. 48 bis 50° sind ausreichend, um einen Essig zu pasteurisieren. In der Fabrik sind die Späne und auch die Wände der Essigbildner mit Bakterien überzogen, unter denen sich auch Schädlinge befinden. Anreicherungsversuche mit Essig als Ausgangspunkt führen nur langsam zum Ziele, mißlingen oft vollständig, viel eher gelingt dies durch Anwendung von Essig, in dem einige Späne des Bildners geschüttelt wurden, oder die von den Spänen abgeschabte Flüssigkeit oder Späne selbst unter Vermengung mit geeigneten Nährlösungen. — Sehr geeignete Nährlösungen zur Anreicherung waren stets verdünnte Bierwürze, Bier, Kornmaische, Essigmaische mit ähnlichen Zusätzen u. s. w. Auf diese Weise ist es möglich, die Verschiedenheit der Bakterienflora der einzelnen Bildner nachzuweisen. Eine Verdünnung der Essigmaische zur Anreicherung der Essigbakterien ist wegen der Empfindlichkeit der Bakterien gegen

größere Essigsäuremengen notwendig. Eine Ansäuerung mit 1,75 bis 2proz. Essigsäure genügt, um eine Kahmhefeentwickelung in den allermeisten Fällen auszuschließen. Für die Weinessigfabrikation nach dem Orleansverfahren ist dies von Bedeutung. Die geeignetsten Temperaturen für die Anreicherung sind 20 bis 30°.

Essigbildner. W. J. Lenze (Chemzg. 1906, 1299) verwendet statt der bisherigen runden Gefäße quadratische Kammern (Fig. 1). Die Höhe derselben beträgt 225 bis 250 cm, ihre Tiefe 200 cm, während die Länge je nach den örtlichen Verhältnissen zwischen 4 und 6 m schwankt. Dementsprechend schwankt auch die Leistungsfähigkeit dieser Kammer-Apparate zwischen 4 bis 6 hl täglich. Die Maische wird für je 24 Stunden in die oben stehenden Speisebottiche gepumpt, verteilt sich von hier aus selbsttätig in die auf dem Apparat stehenden Kübel und ergießt sich aus diesen in bestimmten Zeitabschnitten gleichmäßig über die Säure. Der fertige Ablaufessig fließt ununterbrochen zum Teil in die zur Anstellung der Maische für den folgenden Tag dienenden Behälter, zum Teil in die Lagerbottiche. — Die dichte Wanne zum Auffangen des Ablaufs aus den Spänen, der Oberbau besteht aus dem fachwerkartigem Gerüst mit der Verschalung und den eingepackten Spänen. Letztere lagern auf einem Lattenrost. Zwischen diesem und dem Flüssigkeitsspiegel in der Wanne findet überall die Luft Eingang in die Späne. Oberhalb der Späne tritt die verbrauchte Luft heraus und wird hier wieder nach außen geleitet. Die Luftzirkulation ist regelbar.

Fig. 1.



Untersuchung von Essig. E. Schmidt (Z. angew. 1906, 1610) empfiehlt das Verfahren von Kraszewski zur Unterscheidung von Spiritusessig und Essigessenz.

Zur Bestimmung von Mineralsäuren im Weinessig versetzen F. W. Richardson und J. L. Bowen (J. Chemical 1906, 837) die Probe mit Natronlauge, verdampfen, verkohlen und titrieren das überschüssige Natron zurück.

Zur Herstellung von Calciumphosphat enthaltendem Essig löst R. Combret (D. R. P. Nr. 169 030) am besten in Form des gallertartigen Hydrates in Essig auf.

Zur Gewinnung von Essigsäure durch Destillation von wässeriger Essigsäure führt L. Marckwald (D. R. P. Nr. 172 931) die Destillation in Gegenwart von mit wässeriger Essigsäure nicht mischbaren, flüchtigen Flüssigkeiten aus. — Man leitet in die Mischung

von essigsaurem Kalk und Schwefelsäure nach Vollendung der Reaktion unter Rühren die Dämpfe von Xylol so lange ein, als noch Essigsäure übergetrieben wird. Das Destillat wird verflüssigt. Man erhält zwei Schichten, welche einerseits aus einer Mischung von Xylol und Essigsäure und andererseits aus wässeriger Essigsäure bestehen. Man trennt die Schichten; die Mischung von Xylol und wässeriger Essigsäure wird der fraktionierten Destillation unterworfen. Zunächst geht eine Mischung von Wasser und Xylol im ungefähren Verhältnis von 2 zu 1 über. Darauf geht eine geringe Menge eines Zwischenlaufes, bestehend aus Xylol, Essigsäure und Wasser über, und dann kommt eine Mischung von Essigsäure und Xylol im ungefähren Verhältnis von 2 zu 1. Schließlich erhält man reines Xylol, welches in den Prozeß zurückkehren kann. — Die wässerige Essigsäure wird wiederum der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei zunächst eine in der wässerigen Essigsäure gelöste geringe Menge Xylol mit Wasser gemischt übergeht. Bei der weiteren Destillation geht der größte Teil des Wassers über, und es hinterbleibt eine etwa 98- bis 99proz. Essigsäure. Zu dieser wird das vorher erhaltene Gemisch von Xylol und Essigsäure hinzugegeben, wodurch bei weiterer Destillation die geringe Menge Wasser mit Xylol abgetrieben wird. Ist dann noch Xylol vorhanden, so geht dieses mit Essigsäure gemischt über, und es hinterbleibt reine, völlig wasserfreie Essigsäure.

Zur Herstellung von Anhydriden der einbasischen organischen Säuren läßt der Verein für chemische Industrie (D. R. P. Nr. 167 304) auf ein inniges Gemenge von 164 k gepulvertem, geschmolzenem, essigsaurem Natrium und 158 k reinem oder 200 k grauem, trockenem, essigsaurem Calcium ein Gemisch von 71 k Chlor und 64 k schwefliger Säure nebst kleinem Überschuß an letzterem unter Rühren und Kühlen anfangs langsam, dann rascher einwirken, bis der Prozeß beendet ist. Das gebildete Säureanhydrid wird durch Erhitzen abdestilliert. Wie das Natriumsalz wirkt das Kaliumsalz, und wie das Calciumsalz wirken die anderen Salze der alkalischen Erden. (Vgl. J. 1905, 13.)

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 171 787) mischt man die mit Sulfurylchlorid, Phosphoroxychlorid, Kohlenoxychlorid oder mit einem Gemisch von Chlor und schwefliger Säure zu behandelnden Erdalkalisalze einbasischer organischer Säuren nicht mit Alkalisalzen organischer Säuren, sondern mit Alkalisalzen anorganischer Säuren. — 316 k trockenes, essigsaures Calcium, 100 k und mehr trockenes Natriumsulfat u. s. w., 135 k Sulfurylchlorid werden unter guter Kühlung gut gemischt und das Essigsäureanhydrid alsdann durch Destillation gewonnen. — 316 k trockener, essigsaurer Kalk, 100 k und mehr trockenes Natriumsulfat oder -phosphat oder -chlorid, 153,5 k Phosphoroxychlorid werden unter Abkühlung gut gemischt und daraus durch Destillation das Säureanhydrid gewonnen. — 316 k trockener, essigsaurer Kalk, 100 k und mehr trockenes Natriumsulfat oder -phosphat u. s. w., 198 k

Phosgengas werden gut zusammengemischt und daraus das Säureanhydrid durch Destillation gewonnen.

Verfahren zur Darstellung organischer Säureanhydride von R. Sommer (D. R. P. Nr. 171 146) ist dadurch gekennzeichnet, daß man auf die entwässerten Salze der Säuren getrocknetes Siliciumtetrafluorid einwirken läßt. — Das z. B. durch Erhitzen von 2 Teilen Flußspat und 2 Teilen Sand mit 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure erhaltene Tetrafluorid wird durch ein erwärmtes Gemisch von Sand und Schwefelsäure und dann in 1 Teil auf etwa 200 bis 220° erhitztes, entwässertes Natriumacetat eingeleitet; das Gas wird rasch absorbiert; wenn die Absorption nachläßt, beginnt das gebildete Anhydrid überzudestillieren; das unverbrauchte Gas wird in ein zweites und drittes Absorptionsgefäß geleitet. Das Essigsäureanhydrid geht schon bei der ersten Destillation fast gänzlich bei 138° über. — 2 Teile des erhaltenen Destillationsrückstandes werden mit 1 Teil Sand und 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure erwärmt und das entweichende und getrocknete Gas in auf etwa 200° erhitztes benzoesaures Kali eingeleitet. Wenn keine Absorption mehr stattfindet, wird mit Benzin extrahiert; die bei 42° schmelzenden Kristalle stellen reines Anhydrid vor.

Verfahren zur Reinigung von Milchsäure unter Verwendung eines als Vermittelungsglied dienenden kristallisierbaren Salzes von M. Blumenthal und M. Chain (D. R. P. Nr. 169 992) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die rohe Milchsäure mit äquivalenten Mengen Anilin oder dessen Homologen mischt, diese Mischung abkühlt, die abgeschiedenen Kristalle aus wenig Wasser umkristallisiert und mit Wasserdampf die Base abtreibt. — 150 Teile technische 60proz. Milchsäure (1 Mol.) werden unter Umrühren mit 93 Teilen Anilin (1 Mol.) vermischt, bis keine Schlieren mehr zu sehen sind. Das Gemisch wird hierbei auf etwa —5° abgekühlt, wobei sich Anilinlactat als Kristallbrei ausscheidet. Aus wenig Wasser umkristallisiert, erhält man das Salz vollständig rein als farblose kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 29°. Das Salz wird dann, ohne daß es gelöst wird, mit Wasserdampf behandelt. Dabei bleibt die Milchsäure chemisch rein zurück; sie wird im Vakuum auf 80 Proz. konzentriert. Das abgetriebene Anilin wird wieder dem Betriebe zugeführt. Sollte sich die Milchsäure hierbei etwas bräunen, so kann mit Knochenkohle entfärbt werden.

Verfahren zur Darstellung von Milchsäureestern der Chemischen Fabrik Güstrow (D. R. P. Nr. 171 835) ist dadurch gekennzeichnet, daß Salze der Milchsäure mit Alkoholen unter Zusatz einer Mineralsäure erwärmt werden in einem solchen Verhältnis, daß die zugesetzte Säure gerade die Base des milchsauren Salzes neutralisiert. — 250 k entwässerter, roher, milchsaurer Kalk von etwa 90 Proz. werden fein gepulvert und mit 110 k möglichst starken Alkohols übergossen; nachdem das Pulver mit dem Alkohol genügend gemischt ist, werden 100 k 98proz. roher Schwefelsäure unter Umrühren zugesetzt und dann die Masse auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung

6 bis 8 Stunden erhitzt. Der Endpunkt der Reaktion wird erkannt durch die Abwesenheit freier Schwefelsäure. Jetzt läßt man die Masse erkalten und filtriert von dem ausgeschiedenen Gips ab. Die Flüssigkeit wird unter vermindertem Druck abdestilliert und das Destillat in einem Destillierapparat durch Kochen mit Wasser in der Weise gespalten, daß der gebildete Alkohol regelmäßig oder von Zeit zu Zeit abgetrieben wird. Sobald die Bildung von Alkohol aufgehört hat, konzentriert man die im Destillierapparat zurückbleibende Milchsäure am zweckmäßigsten durch Eindampfen im Vakuum, falls eine höhere Konzentration gewünscht ist, als direkt gewonnen wird. — Oder es wird wie oben verfahren; nur statt der Schwefelsäure wird so viel gasförmige Salzsäure in den Brei von milchsaurem Kalk und Alkohol eingeleitet, bis die Menge der Säure dem Calcium entspricht. Es ist in diesem Falle möglich, ohne Filtration den Milchsäureester abzudestillieren. Im übrigen verfährt man wie vorher angegeben.

Verfahren zur Erzeugung aliphatischer Ketone, insbesondere des Acetons, aus den entsprechenden fettsauren Calciumsalzen von J. Becker (D. R. P. Nr. 170533) ist dadurch gekennzeichnet, daß man das verwendete Salz vollkommen neutralisiert und während des Prozesses die Entstehung von Ätzkalk verhindert, indem man in einem Strome von trockener Kohlensäure oder stark kohlensäurehaltiger Gase die Zersetzung des fettsauren Kalkes vornimmt.

Verfahren zur Darstellung von disubstituierten Glycidsäuren der allgemeinen Formel $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R_1}\!>\!C\underset{\diagdown O \diagup}{—}CH\,.\,COOH$ von G. Darzens (D. R. P. Nr. 174279) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Ketone mit Estern der Halogenessigsäuren unter Benutzung alkalischer Agentien kondensiert und die erhaltenen Ester verseift. — Eine Mischung von 850 Teilen Methylnonylketon und 620 Teilen Chloressigester werden mit einer Lösung von 120 Teilen Natrium in 2000 Teilen absolutem Alkohol versetzt, wobei eine übermäßige Erhitzung durch Kühlung zu verhindern ist. Nach Verlauf einiger Stunden wird die Mischung in Wasser gegossen, das abgeschiedene Öl abgetrennt und im Vakuum rektifiziert. Die unter 16 mm Druck bei 165 bis 170° siedende Fraktion bildet den Äthylester der Methylnonylglycidsäure, welcher auf bekannte Weise zur Säure verseift werden kann. Letztere braucht nicht besonders gereinigt zu werden, sondern dient im rohen Zustande zur Darstellung des Methylnonylacetaldehyds. — Eine Mischung von 250 Teilen p-Tolylmethylketon und 240 Teilen chloressigsaurem Äthyl wird mit einer Lösung von 45 Teilen Natrium in 1000 Teilen absolutem Alkohol versetzt und die Reaktionsmasse wie unter I verarbeitet. Der Äthylester der Methyl-p-tolylglycidsäure siedet unter 16 mm Druck bei 160 bis 164° und liefert durch Verseifung und Spaltung den p-Methylhydratropaaldehyd. — Eine Mischung von 250 Teilen Methylbenzylketon

und 210 Teilen Chloressigester wird mit einer Lösung von 40 Teilen Natrium in 1000 Teilen absolutem Alkohol behandelt und die Reaktionsmasse wie oben verarbeitet. Der Äthylester der Methylbenzylglycidsäure (Methyl-α-tolylglycidsäure) siedet unter 16 mm Druck bei 175 bis 180° und liefert bei der Verseifung und Kohlensäurespaltung den Phenylisobutyraldehyd. — In derselben Weise wie die Ester der Chloressigsäure reagieren auch diejenigen der Brom- und Jodessigsäure. — Auch die Verwendung anderer gesättigter oder ungesättigter, aliphatischer oder hydroaromatischer wie cyclischer Ketone als Ausgangsmaterialien geschieht in der in den Beispielen beschriebenen Weise.

Verfahren zur Darstellung von Trichloräthylen durch Behandeln von symmetrischem Tetrachloräthan mit alkalisch wirkenden Substanzen vom Konsortium für elektrochemische Industrie (D. R. P. Nr. 171 900) ist dadurch gekennzeichnet, daß man letztere in Form wässeriger Lösungen bez. Suspensionen anwendet. Man erhitzt ein Gemisch von Tetrachloräthan, Wasser und Kalk unter Rühren in einem mit einem Fraktionieraufsatz verbundenen Kessel, während auf dem Fraktionieraufsatz ein Rückflußkühler aufsitzt. Die mit dem Fortschreiten der Reaktion aufsteigenden Dämpfe von Trichloräthylen gelangen, durch den Fraktionieraufsatz von Tetrachloräthan befreit, in den Kühler. Die in letzterem herabfließende Flüssigkeit wird von Zeit zu Zeit oder ununterbrochen durch einen geeignet angebrachten Hahn abgelassen. Durch diese stetige Entfernung des Trichloräthylens wird einerseits verhindert, daß die Temperatur im Kessel zu sehr sinkt, andererseits daß das Tetrachloräthan sich verdünnt, durch welche beiden Umstände die Reaktionsgeschwindigkeit verringert werden würde. — Beispielsweise wurden 14 k Acetylentetrachlorid mit 6 k Wasser und 8 k gelöschtem Kalk in der beschriebenen Weise 10 Stunden erhitzt. Das abgezogene rohe Trichloräthylen wurde getrocknet und destilliert. Dabei wurden 9,5 k von 83 bis 88° siedendes Trichloräthylen erhalten, entsprechend 87 Proz. der theoretischen Ausbeute. Der geringe Nachlauf enthielt außer Spuren von unverändertem Tetrachloräthan wesentlich Pentachloräthan und Hexachloräthan, welche in dem angewendeten Tetrachloräthan enthalten waren. Das Trichloräthylen soll als Lösungsmittel sowie zu synthetischen und pharmazeutischen Zwecken Anwendung finden.

Verfahren zur Darstellung von Tetra- und Hexachloräthan aus Acetylen vom Salzbergwerk Neu-Staßfurt (D. R. P. Nr. 174 068) ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Acetylen auf ein Gemisch von Schwefelchlorür und einer geeigneten Kontaktsubstanz, wie z. B. Eisen oder Eisenverbindungen, einwirken läßt. — Man leitet in ein Gemisch von Schwefelchlorür und Eisenpulver Acetylen ein und mäßigt die Reaktion durch gelinde Abkühlung, wenn man Tetrachloräthan, und erhitzt die Mischung zum Sieden, wenn man Hexachloräthan darzustellen beabsichtigt. Sobald das Acetylen mangelhaft absorbiert wird, leitet man einen lebhaften Chlorstrom bis fast zur Sättigung

ein und wiederholt das Einleiten von Acetylen und Chlor mehrfach in abwechselnder Weise, so daß Chlor und Acetylen direkt nicht aufeinander einwirken können. Zur Darstellung von Tetrachloräthan sättigt man das Reaktionsgemisch zuletzt mit Acetylen und destilliert das gebildete Tetrachloräthan, welches bei 147° siedet, entweder für sich ab oder treibt es mit Wasserdampf über, während Schwefel zurückbleibt, der in bekannter Weise in Schwefelchlorür übergeführt wird und als solches in den Prozeß zurückgeht. — Zur Darstellung von Hexachloräthan sättigt man Schwefelchlorür zuletzt bei Siedehitze mit Chlor. Aus der so erhaltenen Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten Kristalle von Hexachloräthan ab, das durch Abpressen und Sublimieren oder Destillieren mit Wasserdampf oder Umkristallisieren aus einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Alkohol, weiter gereinigt wird. Die abgepreßte Flüssigkeit, vorzugsweise aus Schwefelchlorür und gelöstem Hexachloräthan bestehend (die man auch durch fraktionierte Destillation trennen könnte), wird nach Zusatz von Eisenpulver von neuem mit Acetylen und Chlor behandelt. Natürlich kann man auch das Reaktionsgemisch schließlich mit Acetylen sättigen, dann das Hexachloräthan (Schmelz- und Siedepunkt 185°) vom Schwefel (Siedepunkt 448°) durch Destillation, Abtreiben mit Wasserdampf oder Extraktion trennen.

Verfahren zur Gewinnung von Aldehyden und Alkoholen neben Säuren von H. Nördlinger (D. R. P. Nr. 167 137) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die beim Durchleiten von Luft, Sauerstoff oder ozonisierter Luft in der Wärme aus fetten Ölen oder Fetten entstehenden flüchtigen Produkte einem der für die Reindarstellung von Aldehyden, Alkoholen und Säuren bekannten Verfahren unterwirft. — Es wurde z. B. Ricinusöl in einem eisernen Kessel mit direkter Feuerung auf 160° unter Einleiten eines Luftstromes erwärmt. Sodann wurde die Feuerung entfernt, da Selbsterwärmung eintrat, die sich bis 220° steigerte. Die während des Prozesses übergehenden Dämpfe wurden kondensiert. Diese Kondensate werden voneinander getrennt. Im wässerigen Teil sind noch geringe Mengen der öligen Bestandteile gelöst, welche durch Aussalzen oder Extraktion gewonnen werden können. 10 k öliges Destillat werden mit 10 k käuflicher Natriumbisulfitlösung von spez. Gewicht 1,325 geschüttelt. In die entstehende schleimige Masse wird dann, nachdem noch 2 k Benzin hinzugegeben worden sind, so lange schweflige Säure eingeleitet, bis die Masse sich in zwei klare Schichten getrennt hat, die sodann gesondert behandelt werden. a) Die Benzinlösung wird mit 4 k Natronlauge von 10 Proz. NaOH ausgeschüttelt und die so erhaltenen Natronsalze der Fettsäuren mit Salzsäure zersetzt. Es werden erhalten etwa 1 k Fettsäure, die durch fraktionierte Destillation in 0,2 k Normal-Capronsäure, Sdp. 200 bis 205°, und 0,8 k Normal-Heptylsäure, Sdp. 200 bis 225°, getrennt werden. Aus der Benzinlösung werden nach Entfernung des Benzins und Destillation mit Wasserdampf etwa 2,5 k Alkohol gewonnen, die durch fraktionierte Destillation nahezu gleiche Gewichtsmengen von sek. Heptylalkohol,

Sdp. 165 bis 169°, und sek. Octylalkohol, Sdp. 179 bis 180°, ergeben. b) Die Bisulfitlösung wird mit Natriumcarbonat neutralisiert und sodann der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei etwa 3 k Önanthol vom Sdp. 150 bis 160° erhalten werden.

Verfahren zur Darstellung von Methionsäurechlorid der Farbenfabriken vorm. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 171 935) besteht darin, daß man freie Methionsäure mit den Chloriden des Phosphors behandelt:

$$CH_2{<}^{SO_3H}_{SO_3H} + 2\,PCl_5 = CH_2{<}^{SO_2.Cl}_{SO_2.Cl} + 2\,POCl_3 + 2\,HCl.$$

100 Teile trockene Methionsäure werden nach und nach mit 240 Teilen Phosphorpentachlorid versetzt und die so erhaltene Mischung angewärmt. Die Reaktion verläuft dann von selbst und es bedarf nur zum Schluß noch einmal einer gelinden Erwärmung. Nach dem Abdestillieren des gebildeten Phosphoroxychlorids hinterbleibt das Methionsäurechlorid als eine mehr oder weniger dunkel gefärbte Flüssigkeit, die durch Destillation im Vakuum gereinigt werden kann. Die Verbindung geht bei 135° unter einem Druck von 10 mm als farblose Flüssigkeit über. Das Methionsäurechlorid soll als Zwischenprodukt zur Herstellung von pharmazeutischen Präparaten und von Farbstoffen Verwendung finden.

Verfahren zur Darstellung von Weinstein aus calciumtartrathaltigem Material der California Products Company (D. R. P. Nr. 177 173) ist dadurch gekennzeichnet, daß man das calciumtartrathaltige Material mit einer heißen sauren Lösung von Oxalsäure oder Oxalaten in Gegenwart von Kaliumsalzen behandelt. Etwa 38 bis 53 hl Wasser, worin etwa 16 k freie Oxalsäure gelöst sind, werden zum Sieden erhitzt und 9 hk getrocknete Trester dieser Flüssigkeit zugesetzt, worauf das Ganze unter ständigem Umrühren eine Stunde gekocht wird. Hierauf wird die Flüssigkeit abgezogen und sogleich eingedampft, um den Weinstein auskristallisieren zu lassen. Der Rückstand dieser ersten Operation wird noch einmal ungefähr eine Stunde mit derselben Menge Wasser gekocht, worauf die Flüssigkeit abgezogen und von dem festen Rückstand so vollständig wie möglich getrennt wird. Dieser zweiten Lösung setzt man die geeignete Menge Oxalsäure zu und benutzt sie, um neue Mengen von Trestern in derselben Weise zu behandeln.

Verfahren zur Darstellung von Alkalisalzen organischer Säuren aus den entsprechenden Säurenitrilen und Säureamiden der Deutschen Gold- und Silber-Scheide-Anstalt vorm. Rössler (D. R. P. Nr. 169 186) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die erwähnten Ausgangsstoffe in Gegenwart von Wasser der gleichzeitigen Einwirkung von Calciumhydroxyd und einem solchen Alkalisalz aussetzt, dessen Säure befähigt ist, mit Kalk ein in neutraler oder alkalischer Lösung schwer lösliches Salz zu bilden. — 66 Teile Phenylaminacetonitril werden mit etwa 300 bis 400 Teilen Wasser versetzt, 35 Teile Potasche und 15 Teile gelöster Kalk hinzugegeben und gekocht.

Unter Ammoniakentwickelung und Bildung von unlöslichem Calciumcarbonat geht die Verseifung glatt in kurzer Zeit von statten. Von dem gebildeten kohlensauren Kalk nutscht man ab und wäscht mit wenig heißem Wasser aus. Das im Filtrat enthaltene anilinoessigsaure Kalium gewinnt man durch Eindampfen zur Trockne im Vakuum oder bei gewöhnlichem Druck. — Ersetzt man die Potasche durch die äquivalente Menge Soda (calcinierte oder kristallisierte), so gelangt man zu dem anilinoessigsauren Natron, ohne daß sich sonst irgend etwas in dem Verlauf der Reaktion ändert. — 55 Teile calcinierte Soda werden in heißem Wasser aufgelöst, 60 Teile Acetamid hinzugefügt und 33 Teile Ätzkalk (CaO) in Form von Kalkbrei zugegeben. Wird zum Sieden erhitzt, so findet heftige Entwickelung von Ammoniak statt. Von dem unlöslichen Calciumcarbonat wird abfiltriert und das Filtrat zur Kristallisation eingedampft. Hierbei kann die Soda natürlich auch durch Potasche ersetzt werden. — Unter Einhaltung der gleichen Versuchsbedingungen kann man z. B. Benzonitril, Benzamid, Acetonitril u. s. w. in äquivalenten Mengen an Stelle des Acetamids einsetzen. Desgleichen lassen sich die Carbonate der Alkalien z. B. durch die Oxalate ersetzen, ohne daß an der allgemeinen Versuchsanordnung etwas zu ändern ist.

Verfahren zur Darstellung eines schwerlöslichen Zinkformaldehydsulfoxylats der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 172 217) besteht darin, daß man eine Lösung von Formaldehydzinkhydrosulfit mit einem Alkali in solcher Menge versetzt, daß das Reduktionsvermögen der Lösung gegenüber Indigosulfosäurelösung verschwindet. — 1 *l* einer durch Umsetzung von Zinkstaub mit Schwefligsäure erhaltenen Lösung, welche etwa 100 g ZnS_2O_4 enthält, wird mit Formaldehyd 38proz. versetzt, bis die Lösung das Reduktionsvermögen gegenüber Indigosulfosäure in der Kälte verloren hat, und sodann allmählich ungefähr 25 g calcinierte Soda zugegeben. Eine Abscheidung der neuen Verbindung beginnt beim Zugeben der Soda nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit. Das Reduktionsvermögen der Lösung in der Wärme nimmt in dem Maße ab, wie die Ausscheidung des basischen Formaldehydzinksulfoxylats zunimmt, und verschwindet bei genügender Sodamenge so gut wie vollkommen. Ein Überschuß an Soda aber zerlegt das gefällte Salz unter Rückbildung des löslichen Formaldehydnatriumsulfoxylats. Das ausgeschiedene Salz kann abfiltriert, gewaschen und getrocknet werden. Das Formaldehydzinksulfoxylat ist eine schwerlösliche kristallinische Verbindung, die sich unverändert an der Luft hält und aus welcher durch Digerieren mit Sodalösung das Formaldehydnatriumsulfoxylat gewonnen werden kann.

Die Elektrolyse der Alkalisalze der organischen Säuren untersuchte J. Petersen (Z. Elektr. 1906, 141).

Die Konstitutionsformel des Tannins bespricht J. Dekker (Ber. deutsch. 1906, 2497).

Cyanverbindungen.

Zur Gewinnung von Cyanverbindungen aus dem im Gaswasser mit einem Eisenoxydulsalz erzeugten Niederschlag oder aus der Gasreinigungsmasse wird nach H. Gutknecht (D. R. P. Nr. 170 906) der Rückstand mit 35 bis 40proz. Schwefelsäure etwa 15 bis 20 Minuten lang bei 110° behandelt; nach dem Erkalten wird filtriert. Das Filtrat, welches Eisen und andere Verunreinigungen enthält, wird eingedampft und dem zur Reinigung des Gases dienenden Eisenocker zugesetzt. Der Rückstand wird zur Herstellung von Blutlaugensalz oder Berliner Blau in bekannter Weise verarbeitet. — Will man schwächere Säuren verwenden, so bedarf man eines höheren Druckes und geschlossener Apparatur, die das Verfahren umständlich und kostspielig macht. Auch die Einhaltung der höheren Temperatur von etwa 110° ist wichtig, da die Umsetzung bei niederer Temperatur nicht so glatt und vollständig vor sich geht. — Auf die nämliche Weise kann auch die Gasreinigungsmasse, welche zur Trockenreinigung gedient hatte, aufgearbeitet werden. Nach dem Ausziehen mit heißer Säure (bei etwa 110°) und dann mit kalten oder mäßig erwärmten Laugen bleibt nebst den etwa vorhandenen Holzteilchen und etwa vorhandenem Gips nur noch Schwefel darin.

Zur Herstellung von Cyanwasserstoff wird nach H. C. Woltereck (D. R. P. Nr. 169 032) ein gewöhnlicher Generator mit Holzkohle gefüllt und durch Einblasen von Luft betrieben, bis die im unteren Teile des Generators befindliche Kohle in starkes Glühen gekommen ist. Sodann wird ein Gemisch von Ammoniak und Luft unterhalb des Rostes eingeführt oder besser noch, das Ammoniak wird etwas oberhalb der Zone der größten Hitze in den Generator eingeleitet, wobei sich Cyanwasserstoff in reichlicher Menge bildet. Wesentlich ist hierbei, daß die Temperatur des Kohlenstoffs an demjenigen Punkte, wo er mit Ammoniak in Berührung kommt, hoch genug ist, um alles bei der Reaktion gebildete Wasser wieder zu zersetzen und die bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure zu Kohlenoxyd zu reduzieren, da Kohlensäure die Bildung von Cyanwasserstoff verhindert, indem die Bildung von zwischen Ammoniumcarbonat und Harnstoff belegenen Zwischenprodukten befördert wird. Auch das gebildete Wasser hat das Bestreben, den gebildeten Cyanwasserstoff zu zersetzen, weshalb man es so schnell wie möglich durch den glühenden Kohlenstoff zu Wasserstoff reduzieren muß.

Verfahren zur Darstellung von Alkalicyaniden von O. Schmidt (D. R. P. Nr. 176 080) besteht darin, daß man Nitride von Erdalkalimetallen, im besonderen Magnesium- oder Calciumnitrid mit Alkalicarbonat und Kohle erhitzt, oder daß man über erhitzte Gemische von Metallen der Erdalkaligruppe mit Kohle und Alkalicarbonat Stickstoff leitet. — Ein inniges Gemenge von 5 Teilen Magnesiumnitrid (78proz.), 4,1 Teilen trockner Soda und 0,5 Teilen ausgeglühtem Kienruß

wird im Wasserstoffstrom $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden z. B. mit einer schwachen Gebläseflamme erhitzt. Nach dem Erkalten läßt sich das entstandene Cyannatrium aus dem grauen pulverigen Reaktionsprodukt mit Wasser auslaugen und in der üblichen Weise gewinnen. — 3,9 Teile Magnesiumnitrid (78proz.), 4,2 Teile Kaliumcarbonat, 0,5 Teile Rußkohle werden innig gemischt und in der in vorstehendem Beispiel beschriebenen Weise erhitzt. — 3,6 Teile Magnesiumpulver, 5,3 Teile trockenes Natriumcarbonat, 2,0 Teile Ruß werden innig gemengt; das Gemenge wird dann in einer Atmosphäre trockenen Stickstoffs auf höhere Temperatur (z. B. Dunkelrotglut) während einiger Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten läßt sich das entstandene Cyannatrium aus dem grauen pulverigen Reaktionsprodukt mit Wasser auslaugen und in der üblichen Weise gewinnen.

Zur Herstellung von Ferrocyannatrium wird von der Administration der Minen von Buchsweiler (D. R. P. Nr. 169 292) die mit der entsprechenden Menge Chlornatrium versetzte Ferrocyancalciumlösung so lange eingedampft, bis sie beginnt, das Doppelsalz Ferrocyannatriumcalcium auszuscheiden; alsdann wird mit dem Konzentrieren fortgefahren, aber bei einer Temperatur, die wesentlich niedriger ist unter Benutzung eines Vakuums. Hierbei löst sich das bereits ausgefällte Doppelsalz Forrocyannatriumcalcium wieder auf, und es entsteht nebenbei auch eine weit konzentriertere Lösung von Ferrocyannatrium. Die Erklärung dafür ist, daß das Doppelsalz nur bei niederer Temperatur in Lösung bleibt, dagegen bei höherer Temperatur ausfällt. Das bei niederer Temperatur in Lösung gehaltene Doppelsalz hat dabei das Bestreben, sich in Ferrocyannatrium und Ferrocyancalcium umzusetzen, die löslicher sind als das Doppelsalz selbst; hieraus ergibt sich, daß, wie oben bemerkt, eine weit konzentriertere Lösung von Ferrocyannatrium in den im Vakuum behandelten Laugen sich vorfindet. — Ist die Operation so weit gediehen, so wird die Lauge abgelassen und abgekühlt; aus ihr scheidet sich alsdann Ferrocyannatrium in erheblicher Menge und in schönen großen Kristallen ab. — Die Mutterlauge wird wieder im Vakuum bei einer Temperatur von etwa 60° so lange eingedampft, bis sie einen solchen Konzentrationsgrad angenommen hat, daß sie auch bei der erwähnten niedrigeren Temperatur anfängt, Doppelsalz in fester Form auszuscheiden. Alsdann wird sie wieder abgelassen, vom ausgeschiedenen Doppelsalz getrennt und dann abgekühlt. Es findet hierdurch eine weitere Abscheidung von Ferrocyannatrium in schönen Kristallen statt. Die nunmehr verbleibende Lauge wird alsdann auf eine Temperatur erhitzt, bei welcher sich das noch in der Lauge vorhandene Ferrocyan als Doppelsalz ausscheidet. Diese Ausscheidung wird durch die mit der Erhitzung verbundene weitere Konzentration zu einer technisch vollständigen gemacht. Die jetzt wertlos gewordene Mutterlauge von Chlorcalcium wird abgelassen, und das durch die oben angegebenen Operationen gewonnene Doppelsalz wird unter Zusatz von Chlornatrium zu einer konzentrierten Lauge mit

Wasser in der Wärme aufgelöst. Die Temperatur ist so zu halten, daß sie nicht über den Grad hinausgeht, ungefähr 60 bis 70°, welcher die höchstmögliche Konzentration der Lauge gestattet. Ferrocyannatrium kristallisiert aus. (Vgl. J. 1904, 18).

Verfahren zur Darstellung von cyansauren Alkalien durch Erhitzen der entsprechenden Rhodanverbindungen mit einer Eisensauerstoffverbindung von W. Siepermann (D. R. P. Nr. 175 583) ist dadurch gekennzeichnet, daß als solche Verbindung Spateisenstein verwendet wird. Man mischt 1 Teil Rhodanalkali mit etwa 2 Teilen fein gepulvertem Spateisenstein, bringt das Gemisch in ein mit Abzugsrohr versehenes passendes Gefäß und erhitzt auf 280 bis 340°. Bei 280° beginnt schon die Entwickelung von Kohlensäure nach der Formel

$$MCNS + FeCO_3 = MCNO + FeS + CO_2;$$

dabei bietet die Kohlensäureentwickelung eine sehr scharfe Kontrolle über das Fortschreiten der Reaktion. Pulverisiert man die so erhaltene poröse Schmelze und laugt systematisch mit kaltem Wasser aus, so erhält man direkt eine sehr reine Lösung von Cyanat, aus der das feste Salz auf bekanntem Wege gewonnen werden kann.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 175 584) kann man statt Spateisenstein auch Zinkspat, Zinkoxyd, kohlensauren Kalk in seinen verschiedenen Formen als Kalkspat, Marmor oder gefällten kohlensauren Kalk und Calciumoxyd anwenden.

Verfahren zur Darstellung von Cyanacetylharnstoff und dessen Alkyl- und Arylderivaten der Farbenfabriken vorm. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 175 415) besteht darin, daß man Cyanessigsäure mit Harnstoff oder dessen Alkyl- und Arylderivaten mit Hilfe von Säureanhydriden kondensiert. Ein Gemisch von 60 Teilen Harnstoff, 85 Teilen Cyanessigsäure und 130 Teilen Essigsäureanhydrid wird im Wasserbad langsam erwärmt. Unter lebhafter Reaktion scheidet sich der so gebildete Cyanacetylharnstoff aus. Er wird abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Das Produkt ist so direkt rein. — Ein Gemisch von 74 Teilen Monomethylharnstoff, 85 Teilen Cyanessigsäure und 150 Teilen Propionsäureanhydrid wird im Wasserbad erwärmt. Bei 70 bis 80° tritt eine lebhafte Reaktion ein, wobei sich der Cyanacetylmethylharnstoff kristallinisch abscheidet. Er wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. — Oder ein Gemisch von 88 Teilen symmetrischem Dimethylharnstoff, 85 Teilen Cyanessigsäure und 200 Teilen Essigsäureanhydrid wird im Wasserbad 2 Stunden lang erwärmt. Die bei der Reaktion gebildete Essigsäure, sowie das noch unveränderte Essigsäureanhydrid werden darauf im Vakuum abdestilliert und der zurückgebliebene Cyanacetyldimethylharnstoff mit Wasser gewaschen, abfiltriert und getrocknet. — Ein Gemisch von 68 Teilen Phenylharnstoff, 50 Teilen Cyanessigsäure und 120 Teilen Benzoesäureanhydrid werden etwa $1^1/_2$ bis 2 Stunden im Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze zur Entfernung der gebildeten Benzoesäure

mit Alkohol ausgezogen und der zurückgebliebene Cyanacetylphenylharnstoff aus Wasser umkristallisiert. Das so erhaltene Produkt ist in Wasser schwer löslich, leichter in heißem Alkohol und leicht löslich in Alkalien. Es schmilzt bei 216°. — In gleicher Weise verfährt man bei Verwendung von anderen Alkylharnstoffen oder anderen Säureanhydriden. — Die Cyanacetylharnstoffe sind von großer technischer Bedeutung für die Darstellung der wertvollen Purinbasen.

Aromatische Verbindungen.

Untersuchung von Steinkohlenteer. Nach E. Börnstein (Ber. deutsch. 1906, 1238) entstehen bei schwacher, gerade zur Aufrechterhaltung der Zersetzung hinreichender Erhitzung aus den gebräuchlichen Fett- und Flammkohlen mit Koksausbeuten bis zu ungefähr 80 Proz. leichte, wasserstoffreiche und paraffinhaltige Teere, während erst die mageren und geologisch älteren Kohlen mit Koksausbeute über 80 Proz. Teere liefern, die wasserstoffarm, frei von festem Paraffin sind und kleine Mengen von hohen, aromatischen Kohlenwasserstoffen enthalten.

Schwefelgehalt des Benzols. Nach C. Schwalbe (Z. Farben. 4, 113) enthalten selbst die reinsten Benzole des Handels 0,01 bis 0,04 Proz. Schwefel als Schwefelkohlenstoff und Thiophen.

Zur Bestimmung von Schwefelkohlenstoff im Benzol empfiehlt D. Stavorinus (J. Gasbel. 1906, 8) das Verfahren von Petersen.

Vergiftung durch Anilin nach dem Bericht der schweizer. Fabrikinspektoren, Bern 1906 [1]).

Nachweis von Toluol im Benzol. Nach P. N. Raikow und E. Ürkewitsch (Chemzg. 1906, 295) erzeugt festes, pulverisiertes Kalihydrat eine braune Färbung ebenso mit Nitrotoluol als auch mit Nitrobenzol, obgleich mit dem letzteren eine bedeutend schwächere. Gepulvertes Natronhydrat wirkt nicht bei gewöhnlicher Temperatur auf Nitrobenzol, während es mit Nitrotoluol eine gelbbraune Verbindung bildet. Danach läßt sich durch Natronhydrat die Anwesenheit von Nitrotoluol in Nitrobenzol leicht erkennen. Die Reaktion zwischen Natronhydrat und Nitrotoluol gewinnt an Empfindlichkeit, wenn man Gasolin als Lösungsmittel anwendet. Die minimalste noch erkennbare

---

1) Ein Färbereiarbeiter bespritzte sich bei der Arbeit zufällig stark mit Anilinöl, arbeitete in den nassen Kleidern noch 5 Stunden, ward unwohl und mußte sich auf dem Heimweg mehrmals niedersetzen. Nachts wurde er bewußtlos, cyanotisch und hatte Schaum vor dem Munde. Nach 40stündiger Schlafsucht erholte er sich rasch und wurde nach 5 Wochen aus dem Spital als geheilt entlassen. Nach einiger Zeit trat Abnahme der Gedächtniskraft ein; er begann über allgemeine Schwäche zu klagen und mußte schließlich in eine Irrenanstalt verbracht werden. Es wurde eine Psychose festgestellt, die eine Einbuße an Erwerbsfähigkeit von 75 Proz. mit sich brachte und die später eintretende völlige geistige Verblödung als wahrscheinlich annehmen läßt.

Menge Nitrotoluol ist etwa 0,0025 mg in 1 cc Gasolinlösung. Die Anwesenheit von Toluol in Benzol läßt sich sicher erkennen, wenn man das fragliche Benzol in Nitrobenzol überführt und das letztere mit Natronhydrat auf Nitrotoluol prüft.

Die Titrierung des schwefelsauren Benzidins besprechen J. Biehringer und W. Borsum (Chemzg. 1906, 721).

Die elektrochemische Reduktion des o-Nitroacetanilids untersuchten K. Brand und E. Stohr (Ber. deutsch. 1906, 4058).

Feuer- und überschäumsicherer Destillierapparat für Teer und andere entzündliche Stoffe der De Clercqs Patent-Gesellschaft zur Fabrikation von Teer- und Dachpappen-Maschinen (D. R. P. Nr. 166723) ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Heizschlangensystem, ein geschlossener Behälter und eine Pumpe so durch Leitungen verbunden sind, daß nicht das ganze zu destillierende Flüssigkeitsquantum, sondern nur die Füllung der Heizschlange mit der Feuerstelle in direkte Berührung kommen kann und die zu destillierende Flüssigkeit durch die Pumpe in eine zirkulierende Bewegung gebracht wird, welche bei Erhitzung des Heizsystems eine Destillation des Teers zur Folge hat.

Verfahren zur elektrolytischen Reduktion organischer Substanzen in saurer Lösung der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 168273) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Reduktion bei Gegenwart von Titanverbindungen ausführt. — In einem ausgebleiten Gefäß, das als Kathode dient, befindet sich 30proz. Schwefelsäure, welche etwa 10 Proz. Titanisulfat gelöst enthält. Als Anode kann jeder indifferente Leiter erster Klasse Verwendung finden. Man schließt nun den Strom und läßt zweckmäßig unter Rühren und bei mäßiger Wärme eine konzentrierte Auflösung von o-nitro-p-kresol-o-sulfosaurem Natrium (Pat. 134163) zufließen. Die Zufuhr dieser Lösung wird so geregelt, daß immer eine Spur Titanoverbindung im Elektrolyten vorhanden ist. Ein Teil der gebildeten Aminoverbindung fällt direkt aus. Den Rest gewinnt man durch Konzentrieren des Elektrolyten. Man filtriert ab und kann den Elektrolyten zu einer neuen Operation verwenden. — Als Elektrolysiergefäß dient eine ähnliche Vorrichtung wie oben. Als Elektroden verwendet man beispielsweise Blei, als Elektrolyt eine schwefelsaure Lösung des Natriumtitansulfates. Man trägt nun unter kräftigem Rühren in die bis nahe zum Schmelzpunkt des Azobenzols (68°) erwärmte Flüssigkeit fein zerriebenes Azobenzol ein und elektrolysiert mit einer Stromdichte von 3 bis 4 Ampere auf 1 qd, wobei die Spannung 3 bis 4 Volt beträgt. Alsbald beginnt die Ausscheidung von Benzidinsulfat. Nach Beendigung des Prozesses filtriert man das Benzidinsulfat ab und führt es in bekannter Weise in die freie Base über. In dem vorigen Beispiel läßt sich das Azobenzol durch Azooxybenzol ersetzen, welches ebenfalls in Benzidin übergeführt wird. — Selbstverständlich

läßt sich der Prozeß auch bei Verwendung eines Diaphragmas durchführen. Das ist namentlich dann angebracht, wenn die gleichzeitige Gewinnung von Chlor erwünscht ist. — Die bisher noch nicht bekannte elektrolytische Reduktion von Chinon zu Hydrochinon wird z. B. in folgender Weise durchgeführt: Man verwendet wegen der Empfindlichkeit des Hydrochinons gegen Oxydation zweckmäßig eine in Anoden- und Kathodenraum geteilte Zelle. Der Anodenraum enthält z. B. Kochsalzlösung und als Anode Kohle. In die Kathodenflüssigkeit, die aus einer 4proz. Salzsäure mit 1 Proz. Titanchlorid besteht, wird Chinon eingetragen. Als Kathode kann ein beliebiges Metall, z. B. Platin, verwendet werden. Die Reduktion im Elektrolyten führt hier sichtbar stufenweise über das Chinhydron zum Hydrochinon. Sobald an der Kathode eine regelmäßige Wasserstoffentwickelung auftritt, ist der Vorgang beendet und das mit sehr guter Ausbeute erhaltene Reduktionsprodukt wird in üblicher Weise isoliert. Der Elektrolyt kann ohne weiteres zu einer neuen Operation gebraucht werden. — Zur Reduktion von Nitrosodimethylanilin zu Aminodimethylanilin ist der Kathodenraum einer Elektrolysierzelle mit 11proz. Schwefelsäure, die eine 2proz. Titansulfatlösung enthält, gefüllt. In diese werden 100 g Nitrosodimethylanilin eingetragen und unter Verwendung eines beliebigen Metalles, z. B. Nickel, als Kathode reduziert. Als Anode kann ein beliebiger Leiter erster Klasse, als anodischer Elektrolyt z. B. Schwefelsäure benutzt werden. Bei einer Stromstärke von 18 bis 22 Ampere auf 1 qd geht die Reduktion zunächst mit quantitativer Stromausnutzung vor sich, und erst gegen Ende des Prozesses tritt eine Wasserstoffentwickelung ein. Nach Beendigung fällt man mit Natronlauge und isoliert in bekannter Weise die Base. Die Ausbeute ist vorzüglich.

Verfahren zur Darstellung organischer Verbindungen durch elektrolytische Oxydation oder Reduktion der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 172 654) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die entsprechenden Ausgangsmaterialien bei Anwesenheit von Vanadinverbindungen im sauren Bade der elektrolytischen Behandlung unterwirft. — Zur Oxydation von Anthracen wird ein als Anode dienendes Bleigefäß mit 20proz. Schwefelsäure beschickt, in welcher Vanadinsäure zu einem Gehalt von 2 Proz., bezogen auf wasserfreie Schwefelsäure, gelöst ist. Als Kathode ist eine Bleiplatte gewählt. Der Elektrolyt wird auf 80° erwärmt und unter kräftigem Rühren Anthracen als feinstes Pulver eingetragen, so daß 4 k davon in 100 *l* obiger Lösung gut verteilt sind. Bei einer Stromdichte von 300 Ampere auf 1 qm ist die Spannung 1,8 Volt. Schon nach kurzer Zeit läßt sich Anthrachinon nachweisen, und die Ausbeute ist der Verteilung des Anthracens entsprechend gut. Nach Beendigung des Prozesses ist nur nötig, das Anthrachinon abzufiltrieren. — Zur Oxydation von Anilin zu Chinon diente als Elektrolyt 10proz. Schwefelsäure mit Zusatz von 3 Proz. Vanadinsäure (bezogen auf wasserfreie Schwefelsäure). Die Temperatur wird zweck-

mäßig zwischen 5 und 10° gehalten. Die Spannung ist bei einer Stromdichte von 400 Ampere auf 1 qm 3,4 Volt. Von Vorteil für die Ausbeute erwies sich, das Anilin nach und nach einzutragen. Die Ausnutzung des anodischen Sauerstoffs zur Oxydation ist durch Vermittelung der Vanadinoxyde quantitativ. Nachdem alles Chinon in Hydrochinon übergeführt ist, wird dieses in bekannter Weise isoliert. In gleich einfacher Weise wie Oxydationen lassen sich auch bei Gegenwart von Vanadinsalzen Reduktionen organischer Körper ausführen. — Zur Reduktion von Azobenzol beschickt man ein verbleites Gefäß, das als Kathode verwendet wird, mit 20proz. Schwefelsäure, in welcher auf 100 Teile wasserfreier Schwefelsäure 2 Teile Vanadintrioxyd gelöst sind. Als Anode sei z. B. Platin benutzt. In 100 *l* des auf 60° erwärmten Elektrolyten werden 2 k Azobenzol geschmolzen eingetragen. Man elektrolysiert bei einer Stromdichte von 100 bis 150 Ampere auf 1 qm und 1,8 Volt Spannung und filtriert nach Beendigung des Prozesses das Benzidinsulfat ab. — Zur Reduktion von Azoxybenzol befinden sich im Kathodenraum eines durch Diaphragma geteilten Gefäßes 100 *l* 15proz. Salzsäure und darin gelöst 400 g Vanadinsäure. Als Kathode dient Kohle. Der Anodenraum enthält gesättigte Kochsalzlösung; als Anode dient ebenfalls Kohle. In den auf 80° erwärmten Elektrolyten des Kathodenraumes werden 10 k Azoxybenzol eingetragen und mittels Rührwerks suspendiert gehalten. Bei einer Stromdichte von 300 bis 500 Ampere auf 1 qm wird der Wasserstoff vollständig zur Reduktion ausgenutzt. Nachdem man die für die Reduktion zu Hydrazobenzol erforderliche Strommenge durch den Elektrolyten geschickt hat, wird der Prozeß unterbrochen und die Lösung nach dem Abkühlen vom ausgeschiedenen Benzidinchlorid abfiltriert. Da durch die 15proz. Salzsäure die Löslichkeit des Benzidinchlorids auf minimale Mengen zurückgedrängt ist, so läßt man diese zweckmäßig gelöst, da man den Elektrolyten ja zu einem neuen Prozeß verwenden kann. Die Anordnung der Elektroden trifft man in der üblichen Weise. Zweckmäßig wählt man daher, wie das in der Natur des beabsichtigten Vorganges liegt, bei Ausführung des Verfahrens ohne Diaphragma die Arbeitselektrode groß im Verhältnis zur anderspoligen.

Verfahren zur Reduktion organischer und anorganischer Verbindungen von S. Kapff (D. R. P. Nr. 175582) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die zu reduzierende Verbindung der gleichzeitigen Einwirkung von Ameisensäure und schwefliger Säure bez. von Verbindungen dieser Säuren aussetzt. — Erhitzt man eine Mischung von Wasser, ameisensaurem Natron, Natriumbisulfit, Salzsäure und Nitrobenzol offen, oder besser in geschlossenem Gefäß, so entsteht Anilin bez. salzsaures Anilin, das man mittels Alkali und Wasserdampf abdestillieren kann. — Erwärmt man eine mit Indigocarmin blaugefärbte wässerige Lösung von Natriumbisulfit und Ameisensäure oder ameisensaurem Natron, so beginnt bei etwa 75° die Reduktion und die Lösung wird gelb. — Man bedruckt einen mit Paranitronilinrot gefärbten

Baumwollstoff mit folgender Ätzmasse: 30 g Britisch Gum, 20 g ameisensaures Natron, 5 g Weinsäure, 40 g Wasser werden heiß zusammengerührt; nach dem Erkalten fügt man 100 g Natriumbisulfit 38° Bé. hinzu. Man dampft möglichst unter Luftabschluß. Die bedruckten Stellen werden dadurch weiß geätzt. Man wäscht und behandelt wie gewöhnlich. — Ebenso wie Baumwolle kann man auch Wolle, Seide u. s. w. ätzen, welche mit ätzbaren Farbstoffen vorgefärbt waren. Buntätzen lassen sich wie gewöhnlich dadurch herstellen, daß man der Ätzmasse Farbstoffe zusetzt, welche durch Reduktionen nicht zerstört werden. — Kocht man Lösungen von Eisenchlorid mit Bisulfit und Ameisensäure, so findet unter Entfernung der Flüssigkeit Reduktion statt, was die beiden Stoffe einzeln nicht vermögen.

Darstellung aromatischer Alkohole durch elektrolytische Reduktion aromatischer Säuren. C. Mettler (D. R. P. Nr. 177 490) ändert sein Verfahren (J. 1905, 47) dahin ab, daß man an Stelle der Ester die freien aromatischen Säuren in saurer Lösung unter Anwendung von Kathoden mit hoher Überspannung elektrolytisch reduziert. — In den Kathodenraum eines Elektrolysierapparates bringt man eine Lösung von 200 g Benzoesäure, 300 g konzentrierte Schwefelsäure, 700 g Sprit. Weitere 200 g Benzoesäure werden im Verlaufe der Reduktion eingetragen. Als Kathode dient eine präparierte Bleikathode, als Anode wird reines Blei verwendet. Der Anodenraum enthält verdünnte Schwefelsäure. Man verwendet einen Strom von 6 bis 12 Ampere auf 100 qc Kathodenfläche. Die Temperatur wird durch Wasserkühlung auf 20 bis 30° gehalten. Wenn kein Wasserstoff mehr absorbiert wird, unterbricht man. Die Kathodenflüssigkeit wird durch Natronlauge neutralisiert und der entstandene Alkohol der Flüssigkeit durch Ausäthern entzogen. Es geht in quantitativer Ausbeute bei 201° reiner Benzylalkohol über. — Dasselbe günstige Resultat wird erzielt, wenn man als Kathodenflüssigkeit eine Lösung von 300 g konzentrierter Schwefelsäure, 350 g Sprit und 350 g Wasser zur Lösung der Benzoesäure benutzt und die Reduktion unter analogen Bedingungen, wie oben angegeben, durchführt, jedoch eine Temperatur von 50 bis 60° innehält. — Der Kathodenraum eines durch Diaphragma geteilten elektrolytischen Apparates wird mit einer Flüssigkeit von folgender Zusammensetzung beschickt: 200 g p-Oxybenzoesäure, 300 cc Schwefelsäure, 700 cc Alkohol. Kathode und Anode bestehen aus reinem Blei, letztere taucht in 30proz. Schwefelsäure. Die kathodische Stromdichte soll 10 Ampere auf 100 qc Oberfläche betragen. Nachdem etwa das zweibis dreifache der theoretischen Strommenge durchgegangen ist, wird unterbrochen. Zur Isolierung des entstandenen p-Oxybenzylalkohols wird die Reduktionsflüssigkeit mit Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt, der zur Lösung verwendete Alkohol mit Wasserdampf abdestilliert und aus dem Rückstand das Reaktionsprodukt durch Äther ausgezogen. Schmelzpunkt des gewonnenen p-Oxybenzylalko-

hols 110°. — Die Reduktion der m-Oxybenzoesäure erfolgt unter denselben Bedingungen wie die der p-Oxybenzoesäure.

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Aminen aus Oximen und Aldehydammoniakkondensationsprodukten von C. F. Boehringer & Söhne (D. R. P. Nr. 175 071) besteht darin, daß man diese in salzsaurer Lösung der reduzierenden Wirkung des elektrischen Stromes unterwirft. 30 Gewichtsteile Benzaldoxim werden in 250 Volumenteilen 37proz. Salzsäure gelöst bez. suspendiert und im Kathodenraum eines Elektrolyseurs bei etwa 10° der Einwirkung des elektrischen Stromes von etwa 5 Ampere auf 1 qd unterworfen. Als Kathode kann zweckmäßig Blei verwendet werden. Nachdem etwa die theoretisch erforderliche Strommenge durch den Apparat gegangen ist, wird unterbrochen. Das in guter Ausbeute entstandene salzsaure Benzylamin bleibt als kristallinische Masse beim Abdampfen der Salzsäure zurück. — Zur Reduktion des Hexamethylentetramins zum Methylamin als Hauptprodukt werden 50 Gewichtsteile Hexamethylentetramin unter Kühlung in 300 Volumenteilen 37proz. Salzsäure gelöst und wie in Beispiel I elektrolysiert. Während der Elektrolyse wird ein regelmäßiger Strom von Salzsäuregas in den Kathodenraum eingeleitet. Die Elektrolyse wird unterbrochen, nachdem etwas mehr als die theoretische Strommenge durch den Apparat geflossen ist. Die Abscheidung des salzsauren Methylamins geschieht durch Abdampfen der Salzsäure. Als Nebenprodukte entstehen etwas Dimethylamin und ganz wenig Trimethylamin, welche auf bekannte Weise vom Monomethylaminsalz getrennt werden können. — Oder 40 Gewichtsteile Hexamethylentetramin werden in 220 Volumenteilen 37proz. Salzsäure gelöst und nach Zufügen von 36,5 Volumenteilen 40proz. Formaldehydlösung zweckmäßig an einer Bleikathode elektrolysiert. Der Verlauf der Elektrolyse ist wie in Beispiel II. Man erhält etwa 66 Gewichtsteile Aminsalze, von denen 43 Teile reines Dimethylaminchlorhydrat sind; das übrige ist ein Gemisch von Mono- und Trimethylaminsalzen. — Man erhält auch ohne Zusatz von Formaldehydlösung sehr beträchtliche Mengen Dimethylamin, neben etwa der gleichen Menge eines Gemisches von Mono- und Trimethylaminsalz.

Verfahren zur Darstellung von 1, 2, 4-Dichlornitrobenzol von K. Oehler (D. R. P. Nr. 167 297) besteht darin, daß man in der Wärme und bei Gegenwart eines Chlorüberträgers Chlor auf p-Chlornitrobenzol einwirken läßt. — Man schmilzt 20 k p-Chlornitrobenzol, setzt 1 k wasserfreies Eisenchlorid hinzu und leitet bei 95 bis 110° Chlor ein. Die Temperatur bleibt bei nur geringer äußerer Wärmezufuhr bald bei 105° konstant. Sobald die Gewichtszunahme 4,37 k beträgt, gießt man die Masse in kaltes Wasser, wobei das Reaktionsprodukt erstarrt, wäscht es mehrmals mit Wasser von 50° aus und erhält so ein Rohprodukt in theoretischer Ausbeute, welches zur technischen Weiterverarbeitung direkt rein genug ist. — In diesem

Beispiel kann das Eisenchlorid durch eine äquivalente Menge Eisen oder 3 k Antimonpentachlorid ersetzt werden. Die Aufarbeitung ist in beiden Fällen die gleiche. — Wendet man Jod als Chlorüberträger an (in obigem Beispiel etwa 2 k), so empfiehlt es sich, nach Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser, zur Entfernung von etwas anhaftendem Jod mit Natriumthiosulfatlösung nachzuwaschen. Phosphorpentachlorid wirkt etwas langsamer als Chlorüberträger, und ist es deshalb vorteilhaft, während der Chlorierung die Temperatur auf etwa 150° zu erhöhen. Man verwendet auf 20 k p-Chlornitrobenzol etwa 5 k Phosphorpentachlorid.

Verfahren zur Darstellung aromatischer Sulfinsäuren durch Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf aromatische Substanzen in Gegenwart von Aluminiumchlorid und ähnlich wirkenden Substanzen von Knoll & Cp. (D. R. P. Nr. 171 789) besteht darin, daß man die Reaktion ohne Erwärmen durch Halogenwasserstoff einleitet und nach beendigter Reaktion die gebildete Arylsulfinsäurealuminium-Verbindung durch alkalische Mittel zerlegt. In 200 Teile Benzol werden unter Kühlung 100 Teile Aluminiumchlorid eingetragen. Alsdann werden etwa 3 Teile Salzsäuregas und darauf trockenes Schwefligsäureanhydrid während etwa 5 Stunden in langsamem Strome, beispielsweise bei + 5 bis + 10°, eingeleitet. Unter Entweichen von Salzsäuregas vollzieht sich die Reaktion. Das Gemisch wird zur Vollendung der Reaktion noch etwa 24 Stunden unter Ausschluß von Feuchtigkeit stehen gelassen und dann auf Eis gegeben. Der erhaltene Brei wird in 125 Teile Natronlauge, gelöst in 600 Teilen Wasser, gegeben und durch Erwärmen mit direktem Dampf (unter gleichzeitigem Abtreiben des überschüssigen Benzols) das entstandene benzolsulfinsaure Natrium gelöst und Aluminiumhydroxyd abgeschieden. Zur vollständigen Abscheidung des Aluminiumhydroxyds wird mit Kohlensäure gesättigt, der Niederschlag filtriert und das Filtrat eingeengt. Nach dem Erkalten des Filtrats wird die Benzolsulfinsäure durch konzentrierte Salzsäure abgeschieden. Schmelzpunkt des Rohproduktes 81°; nach dem Reinigen 83 bis 84°. — In analoger Weise werden Toluolsulfinsäure, Anisolsulfinsäure u. s. w. erhalten. Bei festen und nicht mit Wasserdampf flüchtigen aromatischen Ausgangssubstanzen empfiehlt es sich, einen größeren Überschuß derselben zu vermeiden und unter Verwendung eines geeigneten Verdünnungsmittels, z. B. von Schwefelkohlenstoff, zu arbeiten. Im übrigen verfährt man im allgemeinen, wie im obigen Beispiel angegeben wurde.

Verfahren zur Darstellung der Oxydationsprodukte von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Methylgruppen oder substituierten Methylgruppen oder von deren Derivaten der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 175 295) besteht darin, daß man diese Verbindungen mit Mangansuperoxydsulfat behandelt. — Man stellt Mangansuperoxydsulfat derart dar, daß man 600 Teile Mangansulfat ($MnSO_4 + 4\,H_2O$) in 2900 Teilen Schwefelsäure

von 45° Bé. elektrolytisch oxydiert. Zu diesem Zweck verwendet man eine Bleianode und arbeitet mit Diaphragma bei einer Temperatur von z. B. 50 bis 60° und einer Anodenstromdichte von 5 bis 16 Ampere auf 1 qd. Die nach genügend langer Elektrolyse gewonnene Lösung, welche etwa 12 bis 15 Proz. Mangansuperoxydsulfat enthält, läßt man langsam innerhalb 4 bis 5 Stunden in 500 Teile o-Nitrotoluol bei einer Temperatur von 50 bis 60° unter starkem Umrühren einfließen. Man steigert alsdann die Temperatur auf 100 bis 110°. Nach eingetretener Entfärbung hebt man entweder das Öl ab oder destilliert den gebildeten o-Nitrobenzaldehyd und das überschüssige Nitrotoluol im Wasserdampfstrom ab, zweckmäßig so, daß die Schwefelsäure hierbei ihre Konzentration beibehält, und isoliert aus dem abgehobenen Öl bez. Destillat den Aldehyd in bekannter Weise. Die zurückbleibende schwefelsaure Mangansulfatlösung kann nach der elektrolytischen Oxydation sofort wieder für eine neue Operation Verwendung finden. — 169 Gewichtsteile Mangansulfat werden in 4780 Gewichtsteile Schwefelsäure 55° Bé. eingerührt und dann langsam in der Wärme 250 Gewichtsteile Bleisuperoxyd eingetragen, wodurch Mangansuperoxydsulfat und Bleisulfat entsteht. Zu diesem Oxydationsgemisch gibt man 200 Gewichtsteile o-Nitrotoluol und rührt 3 bis 4 Stunden bei 50 bis 60°. Man steigert alsdann die Temperatur auf 100 bis 110°. Nachdem Entfärbung eingetreten ist, destilliert man im Wasserdampfstrom ab und isoliert den o-Nitrobenzaldehyd in bekannter Weise aus dem Destillat. Man kann auch so verfahren, daß man das o-Nitotroluol gleich anfangs zugibt und dann erst das Bleisuperoxyd einrührt, wobei ebenfalls zuerst Mangansuperoxydsulfat sich bildet. Man stellt gemäß Beispiel I Mangansuperoxydsulfat dar und läßt dieses in 300 Teile Toluol bei etwa 40 bis 50° innerhalb 4 Stunden unter gutem Rühren einfließen. Alsdann destilliert man im Wasserdampfstrom ab und trennt das überschüssige Toluol vom entstandenen Benzaldehyd in geeigneter Weise. Benzoesäure entsteht unter diesen Bedingungen nicht, sondern nur eine ganz geringe Menge eines harzartigen Produktes. — Will man Benzoesäure darstellen, so werden 30 Teile Benzaldehyd unter gutem Umrühren in 500 Teile Mangansuperoxydsulfatlösung (von 0,9 Proz. akt. Sauerstoff) eingetragen. In der Kälte verläuft die Reaktion äußerst langsam und selbst in einem Dampfbade sind zu ihrer Beendigung mehrere Stunden erforderlich. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Selbstverständlich kann man die Oxydation des Toluols zur Benzoesäure auch in einer Operation ohne intermediäre Isolierung des Aldehyds ausführen. — 100 Teile Benzylalkohol werden mit 750 Teilen verdünnter Schwefelsäure (45° Bé.) mittels eines gut wirkenden Rührers vermischt. In die Emulsion werden dann 570 Teile Mangansuperoxydsulfatlösung (mit 0,79 Proz. akt. Sauerstoff) eingetropft. Bei einer Temperatur von 40 bis 50° verläuft die Oxydation sehr rasch. Sobald Entfärbung eingetreten ist, kann der gebildete Benzaldehyd mit Wasserdampf übergetrieben werden.

Verfahren zur Oxydation von o-Nitrotoluol in der Seitenkette unter Anwendung von Braunstein und Schwefelsäure der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 179589) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion bei Temperaturen von über 100° unter eventueller Anwendung von Druck vorgenommen wird, und zwar a) unter vorwiegender Bildung von o-Nitrobenzaldehyd durch Verwendung einer stärkeren Schwefelsäure von etwa 30 bis 45° Bé., b) unter vorwiegender Bildung von o-Nitrobenzoesäure durch Verwendung einer stärkeren Schwefelsäure von etwa 45 bis 60° Bé. Es werden z. B. 100 Gewichtsteile Nitrotoluol mit 1000 Gewichtsteilen Schwefelsäure 30 bis 40 Bé. und 200 Gewichtsteilen feingepulvertem Braunstein in einem Druckkessel oben bezeichneter Art während 2 bis 3 Stunden auf 140 bis 165° erhitzt, wobei der Druck im Kessel so gehalten wird, daß er ungefähr 10 Atm. nicht überschreitet. Nach beendeter Reaktion läßt man das Oxydationsgemisch vom suspendierten Braunstein abklären, trennt alsdann das oben aufschwimmende Öl von der darunter befindlichen sauren Flüssigkeit, wäscht es mit Wasser und mit Sodalösung, so daß ihm die als Nebenprodukt in geringen Mengen gebildete o-Nitrobenzoesäure entzogen wird, und schüttelt das so behandelte Öl mit Natriumbisulfit in der Kälte aus, wobei o-Nitrobenzaldehyd in Lösung geht und in bekannter Weise, zweckmäßig durch Zusatz von Alkalien, abgeschieden und in nahezu reinem Zustande gewonnen wird. — Ersetzt man die angegebene Menge Schwefelsäure 30 bis 40° Bé. durch eine entsprechende Menge solcher von 50 bis 60° Bé. und erhitzt zweckmäßig nur auf 135 bis 145°, wobei man wiederum im Druckgefäß arbeitet und etwa entstehenden zu hohen Druck durch ein Ventil in regulierbarer Weise entfernt, so erhält man nach Aufarbeitung des Öles in der in Beispiel I beschriebenen Weise eine große Menge o-Nitrobenzoesäure neben einer kleineren Menge o-Nitrobenzaldehyd. — Man kann das Arbeiten in geschlossenen Gefäßen umgehen und unter gewöhnlichem Druck am Rückflußkühler arbeiten, wenn man die durch die Reaktion abnehmende Konzentration der Schwefelsäure durch Zufluß einer stärkeren Säure ausgleicht. — Durch das Verfahren gelingt es, o-Nitrobenzaldehyd und o-Nitrobenzoesäure in so großer Ausbeute zu erhalten, daß die Überführung dieser Produkte in Indigo in bekannter Art lohnend wird.

Verfahren zur Trennung der bei der Nitrierung der 1.2-Dichlorbenzol-4-sulfosäure, sowie bei der darauf folgenden Reduktion entstehenden isomeren Säuren der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 175022) ist dadurch gekennzeichnet, daß man entweder die Salze der Nitrosäuren auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit im Wasser oder die durch Reduktion entstehenden entsprechenden Aminosäuren auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der freien Sulfosäuren in Wasser voneinander trennt. — o-Dichlorbenzolsulfosaures Natrium (100proz.) wird in Monohydrat gelöst und in der üblichen Weise mittels Salpeterschwefelsäure nitriert. Nach Beendigung der Reaktion wird auf Eis gegossen und

ausgesalzen. Das so erhaltene Gemenge der Natronsalze wird in heißem Wasser gelöst und die Lösung eingedampft, bis die Ausscheidung von Kristallen beginnt. Wird hierauf die Lösung abgekühlt, so kristallisiert die Säure I (1.2-Dichlor-5-nitrobenzol-4-sulfosäure) in Form ihres Natronsalzes in großer Reinheit aus. Aus der Mutterlauge scheiden sich beim Eindampfen noch geringe Menge der Säure I aus, bei weiterem Eindampfen kristallisiert dann das Natronsalz der Säure II aus. Durch nochmaliges fraktioniertes Kristallisieren aus Wasser kann das Natronsalz dieser neuen Säure II gereinigt werden. — Zur Trennung der isomeren Säuren nach der Reduktion wird o-Dichlornitrobenzolsulfosaures Natrium mittels verdünnter Essigsäure und Eisenpulver in der Kochhitze reduziert, worauf die Masse mit Soda alkalisch gemacht, filtriert und mit Salzsäure gefällt wird. Hierbei fällt die Säure I aus. Zur Gewinnung der Säure II wird abfiltriert und die Mutterlauge eingedampft, wobei die Säure II zusammen mit Kochsalz auskristallisiert. Die Masse wird in Wasser gelöst, durch Zusatz von Natronlauge oder Soda das Natronsalz hergestellt und die Lösung eingedampft. Durch Extraktion des Rückstandes mit Alkohol gewinnt man das reine Natronsalz der Säure II, welches sich aus Alkohol in kleinen undeutlich kristallischen Warzen ausscheidet.

Oxydation substituierter aromatischer Kohlenwasserstoffe. Die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. Nr. 174238) ändern das Pat. 158609 (J. 1905, 27) dahin, daß man an Stelle der dort verwendeten Kohlenwasserstoffe hier deren Kernsubstitutionsprodukte mit Cerverbindungen in saurer Lösung behandelt, zum Zweck, nicht substituierte Kohlenwasserstoffreste zu oxydieren. — Um o-Chlortoluol zu Chlorbenzaldehyd zu oxydieren, bringt man beispielsweise in ein Gefäß mit Rührwerk Schwefelsäure von 60 bis 65 Proz. und im Liter Schwefelsäure etwa 40 g Chlortoluol. Man erwärmt auf etwa 50° und trägt fein gepulvertes technisches Cerdioxyd (erhalten durch Glühen der bei der Glühstrumpffabrikation abfallenden cerreichen Nebenprodukte) in kleinen Portionen derart ein, daß immer lebhafte Entfärbung des Cerdioxyds stattfindet. Dabei steigert man die Temperatur langsam bis etwa 90°. Es bildet sich schließlich eine weiße breiige Masse aus Cerosulfat, aus welcher neben unverändertem Ausgangsmaterial die Reaktionsprodukte o-Chlorbenzaldehyd und geringe Mengen o-Chlorbenzoesäure in bekannter Weise gewonnen werden. Die Ausbeute beträgt etwa 66 Proz. der Theorie. — Ähnlich wie o-Chlortoluol läßt sich auch o- und p-Nitrotoluol oxydieren, doch verläuft die Reaktion hierbei weniger glatt und führt leicht zu den entsprechenden Nitrobenzoesäuren. Man verwendet beispielsweise Schwefelsäure von 60 bis 70 Proz. und trägt das mehlfeine Cerdioxyd bei etwa 80 bis 85° unter kräftigem Rühren ein. Die Reaktionsprodukte der Nitrobenzoesäure neben den entsprechenden Aldehyden werden in üblicher Weise isoliert. — In eine schwefelsaure Lösung von Anthracendisulfosäure (Gemenge aus α- und β-Anthracendisulfosäure, erhalten durch Sulfurierung von Anthracen) trägt man die für die Anthrachinonsulfosäure berechnete

Menge Cerisulfat ein. Es findet sofort und bei gewöhnlicher Temperatur Oxydation statt. Man erkennt das Ende der Reaktion daran, daß eine Probe beim Verdünnen die den Anthracendisulfosäuren eigentümliche Reaktion nicht mehr zeigt. Die erhaltenen Anthrachinonsulfosäuren werden in bekannter Weise auf Alizarinfarbstoffe verarbeitet.

Verfahren zur Darstellung von Oxybenzoesäuren aus den entsprechenden Kresolen von P. Friedländer und O. Löw-Beer (D. R. P. Nr. 170 230) besteht darin, daß man die Kresole mit Metalloxyden bez. Superoxyden bei Gegenwart überschüssiger Ätzalkalien auf höhere Temperaturen erhitzt. 10 k o-Kresol werden in einem eisernen Rührkessel mit 50 k Ätznatron und 50 k fein gepulvertem Kupferoxyd unter Zusatz von so viel Wasser erhitzt, daß die Masse bei etwa 230° flüssig wird. Unter lebhaftem Rühren wird bei offenem oder geschlossenem Gefäß auf 260 bis 270° weiter erhitzt, bei welcher Temperatur eine lebhafte Reaktion eintritt, die unter Rotfärbung des Kupferoxyds in wenigen Minuten beendet ist. In der beim Abkühlen fest werdenden Reaktionsmasse befindet sich nun eine dem Kresol äquivalente Menge Salicylsäure, die durch Auflösen (event. nach der Entfernung des meisten Ätznatrons durch wenig Wasser) und Ausfällen mit Säure in bekannter Weise isoliert wird. — Ersetzt man in obigem Beispiel das o-Kresol durch die isomeren m- und p-Verbindungen oder wendet man deren Gemische an, so werden die entsprechenden m- und p-Oxybenzoesäuren bez. Mischungen von Oxycarbonsäuren erhalten. Die angegebene Menge des Ätznatrons kann nach oben wie nach unten geändert werden. An Stelle desselben kann Ätzkali zur Verwendung kommen, oder eine Mischung von Ätzkali und Ätznatron. Das angewendete Kupferoxyd kann ersetzt werden durch die äquivalente Menge Bleisuperoxyd oder Mangansuperoxyd, wodurch die Reaktionstemperatur eine Erniedrigung auf etwa 250° erfährt, oder durch Eisenoxyd, wobei ein höheres Erhitzen auf etwa 300° erforderlich ist. Die Reaktion kann in offenen Kesseln oder in geschlossenen unter Druck durchgeführt werden.

Verfahren zur Reduktion von Azobenzol, dessen Homologen und Derivaten, von M. Bodenstein (D. R. P. Nr. 172 569), ist dadurch gekennzeichnet, daß man den Azokörper in wässeriger Salz- oder Schwefelsäure suspendiert, nach Zusatz von wenig Jod, Jodwasserstoff, Jodkalium o. dgl. mit schwefliger Säure behandelt. — 45 Teile fein gemahlenes Azobenzol werden in 250 Volumenteilen einer Salzsäure von etwa 1,18 spez. Gew. suspendiert und dem Gemenge 5 Teile Jodkali zugesetzt. Alsdann leitet man durch diese Mischung schweflige Säure, indem man durch eine geeignete Vorrichtung dafür Sorge trägt, daß das sich ausscheidende Benzidinsulfat kein unangegriffenes Azobenzol umhüllt und hierdurch der weiteren Reduktion entzieht; nach sechs- bis zehnstündigem Durchleiten von schwefliger Säure, die im Anfang sehr rasch verbraucht wird, ist die Reduktion beendet. Man saugt dann von dem ausgeschiedenen Benzidinsulfat gut ab und ver-

wendet die Lauge zu einer weiteren Operation, nachdem sie mit einer Vorratslösung von Salzsäure und Jodalkali in den oben angegebenen Verhältnissen wieder auf das ursprüngliche Volumen gebracht worden ist. Das ausgeschiedene Benzidinsulfat wird, um es von der anhaftenden, noch geringe Jodmengen enthaltenden Mutterlauge zu befreien, mit Wasser angeschlemmt und die Masse wird unter Zusatz von etwas Natriumsulfat auf etwa 60° angewärmt; man filtriert alsdann ab und wäscht mit wenig Wasser aus. Die Mutterlauge enthält Diphenylin sowie geringe Mengen Jod. Um letzteres wiederzugewinnen, setzt man Kupfervitriol zu und leitet etwas schweflige Säure ein, wobei sich das Jod als Jodkupfer vollständig abscheidet, das in üblicher Weise wieder auf Jod verarbeitet werden kann. — An Stelle der Salzsäure in vorstehendem Beispiel können Gemische von Salzsäure mit passend verdünnter Schwefelsäure, auch diese letztere allein, verwendet werden; doch hat sich Salzsäure allenfalls mit kleinen Zusätzen von Schwefelsäure am günstigsten erwiesen. — In analoger Weise wie Azobenzol lassen sich seine Homologen und Derivate zu den entsprechenden Benzidinderivaten reduzieren. — Oder 51 g o-Azotoluol werden so behandelt, wie vorher für Azobenzol beschrieben wurde. Die Reduktion verläuft aber merklich langsamer, so daß es angebracht ist, eine etwas höhere Temperatur zu wählen. 40 bis 50° erwiesen sich ausreichend, um eine ähnliche Geschwindigkeit wie beim Azobenzol zu erzielen, ohne daß die Ausbeute an o-Tolidin (gegenüber der an Ditolylin) durch diese Temperatursteigerung erheblich verschlechtert würde.

Verfahren zur Darstellung des ω-Chloracetanilids und seiner Homologen von A. v. Janson (D. R. P. Nr. 175586) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Chloressigsäure auf die Salze des Anilins und seiner Homologen in Gegenwart von Phosphorchloriden oder von Thionylchlorid einwirken läßt. — In einem passenden, mit Rührwerk und Rückflußkühler versehenen Gefäße wird ein Gemenge von 260 Teilen salzsaurem Anilin und 200 Teilen Monochloressigsäure bei etwa 100° zum Schmelzen gebracht, worauf man allmählich 100 Teile Phosphortrichlorid zufließen läßt. Die Reaktion vollzieht sich unter lebhafter Salzsäureentwickelung und ist beendigt, sobald diese nachläßt und die Masse beginnt, fest zu werden. Man erhitzt nun zweckmäßig noch kurze Zeit auf 140 bis 160°, läßt dann erkalten und trägt das Reaktionsprodukt in Wasser ein. Das hierbei sich ausscheidende ω-Chloracetanilid wird abfiltriert und kann aus Alkohol umkristallisiert werden. — 260 Teile salzsaures Anilin und 200 Teile Monochloressigsäure werden in dem oben erwähnten Gefäße bei 100 bis 110° zusammengeschmolzen, worauf man bei 50 bis 60° unter Umrühren 250 Teile Thionylchlorid langsam zufließen läßt. Die Reaktion ist beendigt, sobald die Entwickelung von Salzsäure nachläßt. Die Weiteraufarbeitung der Schmelze erfolgt wie oben. Es kann das salzsaure Anilin durch die äquivalenten Mengen von Salzen der Homologen des Anilins ersetzt werden; ferner können an Stelle des Phosphortrichlorids

die äquivalenten Mengen Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid zur Anwendung gelangen. Das ω-Chloracetanilid dient zur Herstellung von synthetischem Indigo.

Verfahren zur Darstellung von Hydroxylderivaten der Benzolreihe und deren Substitutionsprodukten der Société chimique des usines du Rhône (D. R. P. Nr. 167211) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die entsprechenden Diazoverbindungen mit Kupfersulfat in wässeriger Lösung erwärmt. — 500 g o-Anisidin werden in bekannter Weise diazotiert, worauf die Lösung des Diazokörpers in eine siedende Lösung von 600 g Kupfersulfat in 600 g Wasser gegossen wird. Man erhält so eine sehr regelmäßige Zersetzung, das gebildete Guajacol wird mit Wasserdampf abdestilliert. — Oder 500 g o-Aminophenol werden diazotiert und die Diazolösung in eine kochende Lösung von 1000 g Kupfersulfat in 1 *l* Wasser eingegossen. Nach vollendeter Reaktion läßt man erkalten und extrahiert das entstandene Brenzcatechin mit Äther. — Oder 216 g p-Aminophenol werden diazotiert und die Diazolösung in eine zum Sieden erhitzte Lösung von 1 k Kupfersulfat in 1 *l* Wasser gegossen. Während dieser Operation wird auf Kochtemperatur gehalten und nach dem Erkalten das gebildete Hydrochinon mit Äther ausgezogen. — 214 g o-Toluidin werden diazotiert und in eine heiße Lösung von 1 k Kupfersulfat in 1 *l* Wasser gegossen, während Wasserdampf durchgeleitet wird. Das gebildete o-Kresol wird vom Wasserdampf mitgerissen.

Verfahren zur Darstellung von Indophenolsulfosäuren der Chemischen Fabrik Griesheim - Elektron (D. R. P. Nr. 171028) besteht in gemeinsamer Oxydation von p-Phenylendiaminsulfosäure und Phenolen in alkalischer Lösung. — 47 Teile p-Phenylendiaminsulfosäure und 27,2 Teile m-Kresol werden in 500 Teilen Wasser und 70 Teilen Natronlauge 35° Bé. gelöst, mit Eis gekühlt und mit einer Natriumhypochloritlösung, welche 8 Teilen Sauerstoff entspricht, oxydiert. Hierbei darf die Temperatur bis + 5° steigen, ohne daß die Ausbeute wesentlich beeinflußt wird. Es entsteht eine blauviolette Lösung, aus der die Indophenolsulfosäure auf Zusatz von Kochsalz fast quantitativ als metallisch glänzender Niederschlag sich ausscheidet. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen erhält man ein schwarzbraunes Pulver, das sich in Wasser mit blauvioletter Farbe löst. Konzentrierte Natronlauge bewirkt Farbenumschlag nach Reinblau, verdünnte Salzsäure nach Schwärzlichblau. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Indophenolsulfosäure mit gelblich grüner Farbe. Schwefelnatrium erzeugt die hellgelbe Lösung des Diphenylaminderivates. Die entsprechende Indophenolsulfosäure aus o-Kresol wird in gleicher Weise dargestellt. Deren wässerige Lösung ist etwas rötlicher und wird durch konzentrierte Natronlauge gleichfalls nach Blau verändert. — Die Indophenolsulfosäure aus Phenol zeichnet sich durch eine außerordentlich leichte Löslichkeit aus und kann aus der rein blau gefärbten Oxydationsflüssigkeit nur schwer ausgesalzen werden. Die Indophenol-

sulfosäure, die aus α-Oxynaphtoesäure in der oben beschriebenen Weise dargestellt werden kann, löst sich in Wasser mit bordeauxroter Farbe und verhält sich obigen Indophenolsulfosäuren sehr ähnlich. — An Stelle von Hypochlorit können andere in alkalischer Lösung wirksame Oxydationsmittel in äquivalenten Mengen benutzt werden. Die Stellung der Sulfogruppe in diesen Indophenolsulfosäuren ist noch nicht genau bestimmt, wahrscheinlich befindet sie sich in m-Stellung zum Brückenstickstoffatom. — Die Indophenolsulfosäuren des vorliegenden Verfahrens sind Zwischenprodukte für die Fabrikation von Schwefelfarbstoffen. Wegen ihrer Reinheit sind sie auch befähigt, Schwefelfarbstoffe zu liefern, welche sich durch reine Nuancen auszeichnen.

Verfahren zur Darstellung von Aminooxyderivaten des Phenylnaphtimidazols der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 167139) besteht darin, daß man diejenigen Aminophenylnaphtimidazolsulfosäuren mit Ätzalkalien verschmilzt, welche durch Einwirkung von Nitroderivaten des Benzaldehyds auf o-Naphtylendiaminsulfosäuren, Erwärmen der so gewonnenen Kondensationsprodukte in saurer Lösung und nachfolgende oder gleichzeitige Reduktion der Nitrogruppe erhalten werden. — 34 k des sauren Natronsalzes der 1.2-Naphtylendiamin-5.7-disulfosäure werden in Wasser gelöst; zu der angesäuerten, etwa 60° warmen Lösung gibt man eine Lösung von 15,1 k m-Nitrobenzaldehyd in 36 k Bisulfitlösung von 33 Proz. in 200 *l* Wasser. Nach kurzem Rühren beginnt bereits die Ausscheidung der Imidazolverbindung in Form eines sandigen, graugelben Pulvers. Man hält die Temperatur einige Stunden bei 60°, läßt erkalten und filtriert ab. Zur Reduktion der Nitrogruppe wird das Imidazol mit Wasser angeschlämmt und mittels Kreide neutralisiert; die erhaltene breiförmige Masse trägt man nach und nach ein in ein Reduktionsgemisch, erhalten durch Aufkochen von 50 Teilen Eisenspänen, 5 Teilen Salzsäure und 100 Teilen Wasser. Nach beendeter Reduktion wird mit Soda alkalisch gemacht, abfiltriert und zur Trockne eingedampft. — Die Abschmelzung geschieht in der Weise, daß man 46 Teile der in vorstehend beschriebener Weise erhaltenen Trockensubstanz einträgt in ein auf etwa 130° erwärmtes Gemisch von 70 Teilen Kalihydrat und 20 Teilen Wasser. Die Temperatur wird allmählich bis auf 170° gesteigert. Nach Verlauf etwa einer Stunde wird die Schmelze auf Eis gegossen und mit Salzsäure angesäuert. Nach dem Erkalten wird die als fleischfarbenes Pulver sich abscheidende Aminooxyphenylnaphtimidazolsulfosäure abfiltriert, gewaschen und getrocknet. — Es ist nicht erforderlich, vor der Verschmelzung die erhaltene Aminosulfosäure vollkommen zur Trockne einzudampfen, sondern man kann der Einfachheit halber auch die Lösung nur soweit eindampfen, als notwendig ist, um nach Zusatz des Ätzalkalis direkt verschmelzen zu können. — An Stelle der erwähnten Naphtylendiaminsulfosäuren können andere o-Naphtylendiaminsulfosäuren angewendet werden; ebenso kann an Stelle des m-Nitrobenzaldehyds p-Nitrobenzaldehyd benutzt werden bez.

Benzaldehydderivate, welche neben der Nitrogruppe noch andere Substituenten enthalten. — Die erwähnte 3-Aminophenyl-1.2-naphtimidazol-5.7-disulfosäure bildet ein gelbliches Pulver, das sich ziemlich leicht in Wasser und leicht in Alkalien löst. Sie läßt sich aus ihren sauren Lösungen aussalzen. Die aus ihr durch Verschmelzen erhaltene 3-Aminophenyl-5-oxy-1.2-naphtimidazol-7-sulfosäure bildet ein wenig gefärbtes Pulver, das sich in Wasser schwer löst. — 32 Teile 2.3-Napthtylendiamin-5.7-disulfosäure (Pat. 86 448) werden in 500 Teilen Wasser heiß gelöst. Nach Zusatz von 6 Teilen Salzsäure 12° Bé. läßt man eine Lösung von 15 Teilen m-Nitrobenzaldehyd in 50 Teile Alkohol langsam einfließen und rührt dann noch etwa 6 Stunden bei 60 bis 70°. Man neutralisiert mit Kreide und reduziert, wie oben beschrieben, mit Eisenchlorür. Aus der vom Eisen befreiten Reduktionslauge wird durch Salzsäure die 3-Aminophenyl-2.3-naphtimidazol-5.7-disulfosäure gefällt. In trockenem Zustande bildet diese ein blaßgelbes Pulver, das wenig in Wasser, leicht in Alkalien löslich mit gelbgrüner Fluorescenz ist. — Nach Art der vorstehenden Beispiele mit Ätzkali bei 180 bis 190° verschmolzen, liefert diese Disulfosäure die 3-Aminophenyl-5-oxy-2.3-naphtimidazol-7-sulfosäure. Diese Säure bildet ein gelblichgraues Pulver; sie ist in Wasser schwer, in Alkalien leicht löslich.

Verfahren zur Darstellung acetylierter Indophenole derselben Aktiengesellschaft (D. R. P. Nr. 168 229) besteht darin, daß man Acet-p-phenylendiamin in Gegenwart von Phenol oder dessen Substitutionsprodukten mit freier Parastellung in alkalischer Lösung oxydiert. Man löst 15 k Acet-p-phenylendiamin in 6 hl Wasser auf Zusatz von 20 k Salzsäure von 12° Bé. auf und macht die abgekühlte Lösung durch Zusatz von 12 k Natronlauge schwach alkalisch. Man vermischt diese Lösung nun mit einer gleichfalls abgekühlten Lösung von 12 k o-Kresol in 2 hl Wasser und 12 k Natronlauge. Die Mischung gießt man alsdann rasch ein in 330 k einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron von 4,75 Proz. Chlorgehalt, welche mit etwa dem gleichen Volumen Eis versetzt war. Das Flüssigkeitsgemisch färbt sich sofort blau; das sich zunächst in harziger Form ausscheidende Indophenol wird nach etwa einstündigem Rühren körnig kristallinisch und wird alsdann durch Abfiltrieren von den Mutterlaugen getrennt. Es stellt ein rotbraunes Pulver dar, welches in Alkohol sehr leicht löslich ist. Aus siedendem Wasser kann es umkristallisiert und in Form feiner ziegelroter Nädelchen erhalten werden. Durch Erwärmen mit Schwefelnatrium kann das Indophenol in seine Leukoverbindung übergeführt bez. gleichzeitig entacetyliert werden. — In ähnlicher Weise verfährt man bei der Darstellung der Acetyl-Indophenole aus Phenol selbst oder Substitutionsprodukten desselben mit freier Parastellung. — Oder 7,5 k fein gepulvertes Acetyl-p-phenylendiamin werden in 180 *l* Wasser warm gelöst und die Lösung sodann unter gutem Rühren auf 320 k Eis gegossen. Hierzu fügt man eine Lösung von 5 k Phenol in 20 *l* Wasser

+ 6,4 k Natronlauge, nachdem diese Lösung vorher auf — 8° abgekühlt worden war. Die Oxydation dieser Mischung erfolgt, indem man 2 hl Natriumhypochloritlösung (1 bis 1,2 Proz. Sauerstoff), die zuvor auf —6° abgekühlt worden ist, langsam einfließen läßt. Diese Oxydation dauert gewöhnlich etwa 1 Stunde, wobei darauf zu achten ist, daß die Temperatur während der Oxydation bei 0° oder etwas tiefer gehalten wird. Das Reaktionsprodukt beginnt sich während des Zusatzes der Chlorlauge auszuscheiden und wird nach beendeter Oxydation durch Absaugen und Trocknen gewonnen. Es wird so als ein braunrotes Pulver erhalten, das sich in Wasser mit braunroter Farbe löst; in Alkohol ist es gleichfalls mit braunroter Farbe löslich. Durch Erwärmen mit Schwefelnatrium kann das Produkt zur Leukoverbindung reduziert bez. gleichzeitig die Acetylgruppe abgespalten werden. — In ähnlicher Weise verfährt man bei der Darstellung der Acetylindophenole aus anderen Substitutionsprodukten des Phenols mit freier Parastellung. — Die so dargestellten Produkte sollen in erster Linie entweder als Indophenole oder nach Reduktion und Abspaltung der Acetylgruppe zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen verwendet werden.

Verfahren zur Darstellung der Aminophenyläthersulfosäure ($NH_2 . SO_3H : O . C_6H_5 = 1:2:4$) der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 169 357) ist dadurch gekennzeichnet, daß das saure Sulfat des p-Aminophenyläthers auf 180° erhitzt wird. — 186 Teile des p-Aminophenyläthers werden in wenig Wasser suspendiert, die berechnete Menge konzentrierter Schwefelsäure (100 Teile) zugegeben und die Masse bei 100° zur Trockne gebracht, worauf man sie 12 Stunden auf 180° erhitzt. Die Schmelze löst man unter Zusatz von 110 Teilen Soda in Wasser und entfernt den unveränderten p-Aminophenyläther mit einem passenden Lösungsmittel, z. B. Äther oder Benzol. Durch Lösen des Natriumsalzes in heißem Wasser, Filtrieren und Zersetzen mit Salzsäure gewinnt man die freie Sulfosäure, die sich beim Umkristallisieren aus Wasser in feinen Blättchen abscheidet. Sowohl die freie Säure als auch namentlich das Natriumsalz sind in Wasser schwer löslich. Diese Sulfosäure läßt sich glatt diazotieren, wenn man ihr Natriumsalz mit einer wässerigen Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit vermischt und diese Mischung in verdünnte Salzsäure unter Kühlung einlaufen läßt.

Verfahren zur Darstellung einer Di-o-anisidindisulfosäure der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 172 106) besteht darin, daß man Di-o-anisidin mit rauchender Schwefelsäure und unter Vermeidung starker Temperaturerhöhung sulfuriert. — 25 Teile Di-o-anisidinbase (97,3proz.) werden unter Eiskühlung und kräftigem Rühren in 100 Teile 10proz. Oleum eingetragen, wobei man die Temperatur nicht über + 4° steigen läßt. Nach erfolgter Lösung des Di-o-anisidins in der Säure läßt man die Temperatur nach und nach auf etwa 20 bis 25° steigen und gießt nach beendigter Sulfurierung alsdann das Reaktionsgemisch auf etwa die

fünffache Menge Eis. Durch Übersättigen mit Kalk stellt man zunächst das Kalksalz und aus diesem durch Umsetzen mit Soda das Natriumsalz dar, welches sich aus der eingeengten Lösung in Form silberglänzender, kristallwasserhaltiger Blättchen nahezu völlig ausscheidet. Dieses schwer lösliche neutrale Natriumsalz löst sich in heißem Wasser im Verhältnis von etwa 1:10, während die freie Disulfosäure sehr leicht löslich ist und aus den Lösungen des Natriumsalzes nur durch großen Überschuß an Mineralsäure oder aber durch Zusatz von Kochsalz zu der angesäuerten Lösung als weißer kristallinischer Niederschlag ausgefällt wird. Die Säure soll zur Darstellung von Farbstoffen dienen.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 174497) hat sich gezeigt, daß nach dem gleichen Verfahren auch das nächste Homologe des Di-o-anisidins, das Di-o-phenetidin glatt in eine Disulfosäure übergeführt werden kann. Das Verfahren zur Darstellung der Di-o-phenetidindisulfosäure erfolgt in gleicher Weise, wie dies im Hauptpatent angegeben ist. Das Natriumsalz der erhaltenen Di-o-phenetidindisulfosäure ist schwer löslich und kristallisiert in glänzenden Blättchen; die freie Säure ist in Wasser leicht löslich.

Verfahren zur Herstellung einer 3.4-Bichloranilinsulfosäure der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 172461) besteht darin, daß man 3.4-Bichloranilin mit Schwefelsäure auf höhere Temperatur erhitzt. Molekulare Mengen von 3.4-Bichloranilin und Schwefelsäure werden auf etwa 215° erhitzt. Das Erhitzen geschieht in einem für die Herstellung von Sulfanilsäure sowie anderer Sulfosäuren üblichen Backofen. Aus der erhaltenen Reaktionsmasse wird die neue Bichloranilinsulfosäure durch Auflösen in Soda und Wiederausfällen mit Salzsäure rein gewonnen. Die Säure stellt in dieser Form ein weißes Pulver dar, das in 200 Teilen siedendem Wasser und in 1000 Teilen Wasser von 20° löslich ist und aus siedender wässeriger Lösung in feinen farblosen Nadeln erhalten werden kann. Die Säure liefert eine Diazoverbindung, welche farblos und gleichfalls in Wasser schwer löslich ist; die Salze der Säure kristallisieren fast sämtlich gut. Die Bichloranilinsulfosäure soll zur Herstellung von Farbstoffen bez. Zwischenprodukten für die Farbstoffherstellung Verwendung finden.

Verfahren zur Darstellung des Indophenols

$$NH_2-\langle\quad\rangle-N=\langle\quad\rangle=O,$$

der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 179294) besteht darin, daß man p-Phenylendiamin und Phenol in wässeriger Lösung mittels Bleisuperoxyd oder Mangansuperoxyd unter Zusatz von Dinatriumphosphat, sowie unter Abstumpfung des bei der Reaktion sich bildenden freien Ätzalkalis durch Alkalibicarbonat zusammenoxydiert. Es werden z. B. 10,8 Teile p-Phenylendiamin und 10 Teile Phenol in 1500 bis 2000 Teilen Wasser gelöst. In die etwa 10 bis 15° warme Flüssigkeit läßt man unter gutem Umrühren eine Bleisuperoxydpaste einlaufen, welche einen Gehalt von 48 Teilen PbO_2

aufweist und der man vorher 50 Teile Dinatriumphosphat und 35 Teile Natriumbicarbonat in Lösung zugesetzt hat. Die Indophenolbildung erfolgt fast augenblicklich, das entstandene Indophenol scheidet sich in kleinen messingglänzenden Kristallblättchen nahezu vollkommen aus und wird von der Mutterlauge durch Filtration getrennt; aus dem erhaltenen Rückstand, welcher noch Bleiphosphat beigemengt enthält, wird das Indophenol durch Alkohol oder durch heißes Wasser extrahiert. Das unmittelbar erhaltene Reaktionsgemisch von Indophenol und Bleiphosphat kann auch in der Weise aufgearbeitet werden, daß man das Indophenol durch reduzierende Mittel, wie z. B. Schwefelnatrium, in seine Leukoverbindung: p-p^1-Aminooxydiphenylamin überführt und nach der Abtrennung von der Bleiverbindung dieses Diphenylaminderivat in üblicher Weise abscheidet. In der gleichen Weise wird die Oxydation sowie die Isolierung des Indophenols bez. Aminooxydiphenylamins vorgenommen, wenn an Stelle des Bleisuperoxyds Mangansuperoxyd angewendet wird.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 179 295) hat sich gezeigt, daß man dieses Indophenol in sehr reinem Zustande aus den erwähnten Ausgangsmaterialien mit Hilfe von Bleisuperoxyd oder Mangansuperoxyd auch ohne den Zusatz des Dinatriumphosphats darstellen kann; da in diesem Falle das Auftreten freien Ätzalkalis ausgeschlossen ist, so kann auch der Zusatz eines das Entstehen ätzalkalischer Lösungen verhindernden Salzes unterbleiben. — 21,6 Teile p-Phenylendiamin, 20 Teile Phenol werden in 3000 Teilen Wasser gelöst. Zu der etwa 10 bis 15° warmen Lösung gibt man unter Umrühren eine Bleisuperoxydpaste, deren Gehalt 96 Gewichtsteilen PbO_2 entspricht. Die Bildung des sich in kristallinischer Form ausscheidenden Indophenols erfolgt sehr rasch. Man trennt durch Filtrieren das Gemenge von Bleioxyd und Indophenol von der Mutterlauge und extrahiert dann dieses Gemenge behufs Gewinnung des Indophenols mit Alkohol oder mit heißem Wasser. Das Gemenge von Bleioxyd und Indophenol kann auch in der Weise verarbeitet werden, daß man es mit reduzierenden Mitteln, wie z. B. Schwefelnatrium, behandelt, wodurch das Bleioxyd in Schwefelblei, das Indophenol in seine Leukoverbindung: p-p^1-Aminooxydiphenylamin übergeführt werden, welches in Lösung geht. Aus dieser Lösung scheidet man, nachdem das Schwefelblei durch Filtration abgetrennt worden ist, das Diphenylaminderivat in üblicher Weise ab. Soll das Zusammenoxydieren der Komponenten mit Braunstein ausgeführt werden, so ersetzt man die im Beispiel angegebene Menge Bleisuperoxyd durch das 38 k MnO_2 entsprechende Gewicht Braunstein und verfährt im übrigen in gleicher Weise.

Verfahren zur Darstellung hochprozentigen Anthracens aus Rohanthracen der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 178 764) besteht darin, daß man das auf Zusatz von Ätzkali geschmolzene Rohanthracen der Destillation im Vakuum unterwirft, das dabei übergehende Anthracen in solche Lösungsmittel hineindestilliert, in denen Anthracen bei erhöhter Temperatur leicht löslich ist, und nach dem Erkalten des Lösungsmittels

das ausgeschiedene reine Anthracen von den Mutterlaugen trennt. — 300 Teile Anthracen 98proz. und 700 Teile Carbazol gemischt werden mit 233 Teilen Kalihydrat unter Rühren geschmolzen. Nachdem das Reaktionswasser abdestilliert ist, wird schließlich das gesamte Anthracen im Vakuum von 25 mm bei 215 bis 240° überdestilliert in am Rückflußkühler siedendes Toluidin. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, erst mit Toludin und dann mit etwas verdünnter Salzsäure gewaschen; es werden etwa 287 Teile Anthracen von 98 Proz. zurückerhalten. Das im Rückstande verbleibende Carbazolkalium wird mit Wasser zersetzt, die Ätzkalilösung vom Carbazol abfiltriert und eingedampft. Das so zurückgewonnene Ätzkali kann ohne weiteres wieder verwendet werden. — 1000 Teile Rohanthracen 81proz. werden mit der nötigen Menge Ätzkali geschmolzen und dann der Vakuumdestillation unterworfen. Man erhält 790 Teile Anthracen von 98 Proz. Reingehalt. — 2000 Teile Rohanthracen 42proz., mit Naphtha gewaschen, werden mit Ätzkali im Vakuum destilliert. Man erhält 840 Teile Anthracen von 95 Proz. Reingehalt.

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen durch Kondensation von aromatischen Glycinen oder deren Derivaten mit Ätzalkalien eventuell unter Zusatz anderer Kondensationsmittel von L. Lilienfeld (D. R. P. Nr. 179 759) ist dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle von Ammoniakgas (J. 1905, 136) andere außerhalb der Reaktionsmischung erzeugte, sauerstofffreie, event. reduzierend wirkende Gase über oder durch das Reaktionsgemisch leitet. — 3 bis 5 k Ätzkali oder eines Gemisches von Ätzkali und Ätznatron, 1 bis 2 k Calciumoxyd oder das entsprechende Verhältnis eines anderen Erdkalioxydes, 1 k Phenylglycinkalium werden, innig vermischt, in ein entsprechendes Gefäß gebracht, das z. B. die im Hauptpatent beschriebene Konstruktion besitzt, derart, daß eingeleitetes Gas (z. B. Wasserstoffgas) vorteilhaft langsam über oder durch das Reaktionsgemisch streichen muß, weil es keinen anderen Weg findet. Nachdem das Gas eine Zeitlang über bez. durch das kalte Reaktionsgemisch geleitet wurde, wird dieses erwärmt und die Kondensation bei einer vorteilhaft zwischen 260 bis 280° liegenden Temperatur zu Ende geführt. Nach beendigter Reaktion wird das Reaktionsgemisch auf Indoxyl oder in bekannter Weise direkt auf Indigo verarbeitet. — 3 k Ätzkali, 0,5 k metallisches Natrium, 1 k Phenylglycinkalium werden innig vermischt und wie im obigen Beispiel bei Gegenwart von Wasserstoffgas unter stetigem Rühren auf eine Temperatur, die zwischen 215 bis 250° liegt, gebracht. Nach Beendigung der Reaktion, die man z. B. an der Farbe des Reaktionsgemisches erkennt, wird dieses in Wasser gelöst und die wässerige Lösung auf Indoxyl oder in bekannter Weise direkt auf Indigo verarbeitet. — Während die nach der bisherigen Arbeitsweise ausgeführte Heumannsche Indigosynthese bekanntlich günstigstenfalls bloß 8 bis 10 Proz. Indigo auf Glycin gerechnet ergibt, erzielt man unter Anwendung derselben Kondensationsmittel nach vorliegendem Verfahren

ein Vielfaches dieser Ausbeuten, z. B. nach dem Beispiel I vorläufig je nach Wahl des Erdalkalioxydes 30 bis 60 Proz. der Theorie und darüber.

Darstellung von Phenylglycin bez. seiner Alkali- oder Erdalkalisalze durch Behandlung von chloressigsauren Salzen mit überschüssigem Anilin von A. Wohl und O. Blank (D. R. P. Nr. 167698) besteht darin, daß man diese Verbindungen bei Gegenwart eines in Wasser schwer löslichen Erdalkalis, wie Kalk oder Magnesia, aufeinander einwirken läßt, so daß ein erheblicher Überschuß des basischen Mittels außer Anilin in gelöster Form vermieden wird. — 10 k Chloressigsäure werden in 10 *l* Wasser gelöst und 8 k Kalkhydrat unter Kühlung eingetragen; dazu wird eine Mischung von 10 *l* Alkohol oder Methylalkohol und 30 k Anilin zugegeben und unter Rühren bis zur Vollendung der Umsetzung erwärmt. Nach dem Abtreiben von Alkohol und Anilin durch Wasserdampf und Erkalten der Masse wird das schwer lösliche Kalksalz abfiltriert und durch Umsetzung mit der äquivalenten Menge Alkalicarbonat in ein Alkalisalz übergeführt. Aus der konzentrierten Lösung der Alkalisalze kann durch die berechnete Menge einer Säure das freie Phenylglycin abgeschieden werden.

Verfahren zur Darstellung von m-Amino-o-oxybenzylamin von A. Einhorn (D. R. P. Nr. 167572) besteht darin, daß man m-Nitro-o-oxybenzylamin reduziert oder die m-Nitro-o-oxybenzylacylamine ein- und mehrbasischer Säuren der Formeln

$$C_6H_3{<}\begin{matrix}OH\\NO_2\\CH_2.NH.CO.R^{I},\end{matrix}\qquad C_6H_3{<}\begin{matrix}OH\\NH_2\\CH_2.N{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}R^{II},\end{matrix}$$

$$\left(C_6H_3{<}\begin{matrix}OH\\NO_2\\CH_2.NH.CO\end{matrix}\right)_2.R_2$$

in die m-Aminoverbindungen überführt und diese durch Hydrolyse in die entsprechenden Säuren und m-Amino-o-oxybenzylamin in einer oder in zwei getrennten Operationen zerlegt.

Das m-Amino-o-oxybenzylamin ist ein wertvoller Entwickler. — 10 g m-Nitro-o-oxybenzylamin (Pat. 134979) werden in konz. Salzsäure gelöst und mit 15 g Zinn reduziert, dann verdünnt man die Reaktionsmasse mit Wasser, entfernt das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und dunstet das Filtrat zweckmäßig im Vakuum ein; es hinterbleibt dann das Dichlorhydrat des m-Amino-o-oxybenzylamins, welches man zur Reinigung in heißer Salzsäure auflöst und durch Einleiten von Salzsäuregas in die gekühlte Lösung wieder ausfällt, wobei man es in farblosen Nädelchen erhält, die unter 300° nicht schmelzen. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. — 10 g m-Nitro-o-oxybenzylbenzoylamin $C_6H_3{<}\begin{matrix}NO_2\\OH\\CH_2.NH.CO.C_6H_5\end{matrix}$ werden

mit 15 g Zinn und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt, bis Lösung erfolgt. Kühlt man die Masse dann ab, so scheidet sich in der Regel ein Zinndoppelsalz in Form eines bald erstarrenden Öles ab. Gibt man Wasser zur Reduktionsflüssigkeit und stumpft einen Teil der Salzsäure mit Natronlauge ab und entzinnt dann durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, so fällt nun auf Zusatz von Ammoniak aus dem Filtrat das m-Amino-o-oxybenzylbenzoylamin aus:

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\OH\\CH_2.NH.CO.C_6H_5,\end{cases}$$

welches man z. B. durch Auflösen in Salzsäure und vorsichtiges Wiederausfällen mit Ammoniak reinigt, wobei man es in derben farblosen Nadeln erhält, die bei 186° schmelzen. Beim Eindunsten mit Salzsäure im Exsiccator liefert es ein salzsaures Salz, das in farblosen Wärzchen kristallisiert. — Kocht man das m-Amino-o-oxybenzylbenzoylamin mit konz. Salzsäure einige Stunden unter Rückfluß, so spaltet es Benzoesäure ab. Diese wird abfiltriert und der Rest der verdünnten, sauren Flüssigkeit durch Extraktion mit Äther entzogen. Dunstet man dann die salzsaure Lösung vorsichtig ein, so hinterbleibt das Dichlorhydrat des m-Amino-o-oxybenzylamins.

Zur Darstellung von Indoxyl haben die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 166974) das Verfahren des Pat. 163039 (J. 1905, 132) dahin abgeändert, daß man an Stelle der dort verwendeten Alkali- oder Erdalkalimetalle die Wasserstoffverbindungen der Alkali- oder Erdalkalimetalle zur Anwendung bringt. Man bereitet ein inniges Gemenge von: 35 Teilen Ätznatron, 45 Teilen Ätzkali, 10 Teilen Natriumwasserstoff und 20 Teilen Phenylglycin-Kaliumsalz. Dieses Gemenge wird verschmolzen und auf Indoxyl bez. auf Indigo verarbeitet, genau wie in dem Hauptpatent ausführlich beschrieben ist. An dem Verfahren ändert sich nichts, wenn man in obigem Beispiele an Stelle des Natriumhydrites die Wasserstoffverbindungen anderer Alkali- oder Erdalkalimetalle benutzt oder an Stelle des Phenylglycins eine der übrigen in dem Hauptpatent näher gekennzeichneten aromatischen Verbindungen zur Anwendung bringt.

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 168292) besteht darin, daß man die durch Oxydation von Indigodiessigsäure (Pat. 128955) mittels Luft oder anderer oxydierbarer Mittel erhältliche Isatinessigsäure entweder direkt mit Ätzalkalien, eventuell unter Zusatz von Erdalkalioxyden, oder nach ihrer Überführung durch Eindampfen ihrer alkalischen Lösungen in Phenylglycin-o-carbonsäure mit den für die Umwandlung der letzteren in Indoxyl bekannten Mitteln behandelt. — Es werden z. B. 5 g Anthranilodiessigsäure mit 25 k Natronlauge von 40° Bé. ungefähr 12 Stunden unter Rückfluß erhitzt und das Reaktionsgemisch alsdann mit so viel heißem Wasser verdünnt, daß eine Lösung von 6 bis 8° Bé. entsteht. In diese wird unter Erwärmen so lange Luft eingeleitet, bis die zunächst entstehende grüne Farbe der Indigodiessigsäure

in die gelbrote der Isatinverbindung übergegangen ist. Nach beendeter Oxydation färbt sich eine Probe der Lösung beim Ansäuern nicht mehr grünlich. Die fertig oxydierte Lösung isatinessigsauren Natrons wird zur Umwandlung des letzteren in das phenylglycin-o-carbonsaure Salz auf 40 bis 42° Bé. eingedampft und das auskristallisierte neutrale Salz der Phenylglycin-o-carbonsäure nach dem Erkalten abgesaugt und gepreßt. Der erhaltene alkalihaltige Preßkuchen kann unmittelbar, z. B. durch Verschmelzen im Vakuum, auf Indoxyl bez. Indigo verarbeitet werden.

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und Derivaten desselben der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 171 172) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Oxäthylanilin, dessen Alkalisalze, Homologen und Carbonsäuren oder die N-Alkylderivate der genannten Verbindungen mit Alkalien oder Gemischen von Alkalien und Alkalioxyden, Erdalkalioxyden oder anderen wasserzersetzenden anorganischen Verbindungen, wie Alkaliamiden und Alkalimetallen, verschmilzt. — 137 Teile Oxäthylanilin, 500 Teile Ätzkali werden im Autoklaven bei 280 bis 290° eine Stunde verschmolzen; die erhaltene braungelbe Schmelze wird in Wasser gelöst und durch Luft zu Indigo oxydiert. — Oder 165 Teile Äthyloxäthylanilin ($C_6H_5 . N <^{C_2H}_{CH_2 . CH_2 . OH}$), 500 Teile Ätzkali werden bei 280 bis 290° eine Stunde im Autoklaven verschmolzen. Die Schmelze kann in bekannter Weise aufgearbeitet werden. — Oder 165 Teile Äthyloxäthylanilin, 340 Teile gebrannter Kalk, 340 Teile Ätzkali werden 1 bis $1^1/_2$ Stunden bei 260 bis 280° in einem offenen Gefäß mit geeigneter Rückflußvorrichtung verschmolzen. — Oder 187 Teile Natriumsalz des Äthyloxäthylanilins, 340 Teile Kalk, 170 Teile wasserfreies Ätzkali werden bei 270 bis 275° verschmolzen. — Oder 137 Teile Oxäthylanilin, 700 Teile wasserfreies Ätzkali, 70 Teile Natriumamid werden bei 250 bis 270° verschmolzen. — Oder 165 Teile Äthyloxäthylanilin, 65 Teile Natriumoxyd, 700 Teile wasserfreies Ätzkali werden bei 250 bis 270° verschmolzen. — Oder 181 Teile Dioxäthylanilin $C_6H_5 . N(CH_2 . CH_2 . OH)_2$, 360 Teile Ätzkali, 360 Teile Kalk werden bei 270° verschmolzen. — Oder 219 Teile Kalisalz der Oxäthylanilin-o-carbonsäure, 600 Teile wasserfreies Ätzkali werden bei 250° verschmolzen.

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und Derivaten desselben aus Phenylglycin und seinen Homologen der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 179 933) ist dadurch gekennzeichnet, daß man diese Verbindungen mit vollkommen oder nahezu wasserfreiem Ätzkali oder Mischungen desselben mit wasserfreiem Ätznatron bei gleichzeitiger Anwesenheit von Calcium-, Strontium- oder Bariumoxyd auf Temperaturen von über 220° erhitzt. — Ein aus 100 Teilen Phenylglycinkalium, 225 Teilen völlig wasserfreien Ätzkalis, 225 Teilen Ätznatron (wasserfrei) und 130 Teilen Ätzkalk, der letztere durch z. B. zweistündiges Mahlen in einer großen Kugelmühle

fein gepulvert (eine Probe geht bis auf wenige Prozent Rückstand durch ein 150 Maschen für 1 Zoll engl. enthaltendes Seidegazesieb durch), bestehendes Gemisch wird in der Kugelmühle 2 Stunden lang innig vermahlen, dann in einem eisernen Kessel bei Luftabschluß rasch auf 275° erhitzt und unter Umrühren 2 Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten. Die Schmelze, in bekannter Weise aufgearbeitet, liefert eine Ausbeute von bis zu etwa 45 Proz. der Theorie an Indigo. Ersetzt man in diesem Beispiel (bei sonst in jeder Beziehung gleicher Arbeitsweise) das wasserfreie durch ein Kali von 10 Proz. Wassergehalt, arbeitet man also gemäß Pat. 63 310, so beträgt die Ausbeute nur bis zu etwa 15 Proz. der Theorie. — 1800 bis 2100 Gewichtsteile Ätzkali werden nach dem Verfahren des Pat. 82 875 vollkommen entwässert und in einem Rührkessel mit 1500 bis 1800 Gewichtsteilen Ätznatron (vollkommen wasserfrei) und 1000 bis 1500 Gewichtsteilen frisch gebranntem, in der Kugelmühle gemäß Beispiel I fein gemahlenem Kalk bei 300° zusammengeschmolzen. Nachdem die Schmelze wieder so weit abgekühlt ist, daß sie sich gerade noch gut rühren läßt (auf etwa 230 bis 260°), trägt man allmählich 500 bis 900 Gewichtsteile trockenes Phenylglycinkali ein. Nach beendetem Eintragen wird die Schmelze unter lebhaftem Umrühren noch etwa 1 Stunde auf 250 bis 260° erhitzt und dann erkalten gelassen. Das Produkt stellt eine kompakte, dunkel gelbrote Masse dar, die in bekannter Weise weiter verarbeitet wird. Man erhält so z. B. bei Verwendung von 2100 Teilen Ätzkali (wasserfrei), 1500 Teilen Ätznatron, 1000 Kalk und 500 Teilen Glycinkalis in oben beschriebener Weise etwa 60 bis 65 Proz. der Theorie an Indigo, eine Zahl, die sich auf etwa 80 Proz. erhöht, wenn man auf die genannten Mengen des Glycinkalis und fein gepulverten Kalks etwa 2900 Teile Ätzkali (wasserfrei) und 2100 Teile Ätznatron verwendet. Mit Bariumoxyd (3000 Teile auf 1000 Teile Glycinkali, 2100 Teile Kali, 1500 Teile Ätznatron) ist die Indigoausbeute eine noch höhere (bis 90 Proz. der Theorie und darüber). In derselben Weise läßt sich statt des Bariumoxyds oder gebrannten Kalks auch Strontiumoxyd, und es lassen sich auch statt eines der genannten Erdalkalioxyde allein Mischungen derselben verwenden. Zweckmäßig ist darauf zu achten, daß diese Körper ebenso wie das Kalihydrat möglichst frei von Superoxyd sind. — Oder ein Gemisch von 1500 Teilen völlig wasserfreiem Ätznatron und 2100 Teilen nach Pat. 82 876 entwässerten Ätzkalis werden mit 1200 Teilen frisch gebranntem Kalk bei 280° zusammengeschmolzen. Darauf werden in diese Schmelze allmählich bei 260° 1000 Gewichtsteile trockenes o-Tolylglycinkalium eingetragen und nach beendetem Eintragen die Mischung unter Umrühren bei sorgfältigem Luftabschluß noch 1 Stunde auf 260 bis 265° erhitzt. Die weitere Verarbeitung geschieht wie in dem vorhergehenden Beispiel. Vor dem Eintragen des Glycinalkalis kann man zur Beseitigung des durch Hygroskopizität entstandenen Wassergehalts etwa 62 Teile Natriumoxyd oder die äquivalente Menge Natrium, Natriumamid u. s. w. hinzusetzen.

Verfahren zur Darstellung von Salzen des Phenylglycins der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 169 358) besteht darin, daß man das aus Anilin und Chloressigsäure mit oder ohne Zusatz von Wasser erhaltene Reaktionsprodukt zunächst zur Überführung des Phenylglycins in dessen Anilid erhitzt, von der wässerigen Salzlösung abtrennt, mit Alkali verseift und die erhaltene Lösung des Phenylglycinsalzes eindampft. 100 k Chloressigsäure und 500 k Anilin werden drei Stunden auf 100° erhitzt. Hierauf steigert man die Temperatur auf 120° und unterwirft das Reaktionsprodukt in geeigneten Gefäßen einer Vakuumdestillation, so lange Wasser überdestilliert. Man versetzt mit Soda und destilliert das hierdurch aus dem Chlorhydrat in Freiheit gesetzte Anilin mit Wasserdampf ab. Beim Erkalten erstarrt das Phenylglycinanilid kristallinisch. Man filtriert dasselbe ab, erhitzt mit Alkalilauge, welche 1 Mol. Ätzalkali auf 1 Mol. angewendeten Anilids enthält, in einem Druckgefäß und dampft nach Beendigung der Verseifung und Entfernung des abgespaltenen Anilins event. im Vakuum zur Trockne. — Oder 100 k Chloressigsäure, gelöst in 2 hl Wasser, werden zu 500 k Anilin zugegeben. Die Lösung wird 3 Stunden unter Rückflußkühlung zum Kochen erhitzt und dann das Wasser im Vakuum abdestilliert. Im Laufe der Destillation steigert man die Temperatur auf 120 bis 140° und setzt die Operation so lange fort, als noch Wasser übergeht. Man versetzt mit Natronlauge, trennt die wässerige Schicht von der das Anilid enthaltenden Anilinschicht und bringt letztere unter Zusatz von Alkalilauge in einen Rührautoklaven. Man erhitzt auf etwa 140°, um das Anilid zu verseifen, destilliert nach vollendeter Verseifung das überschüssige Anilin ab und dampft die erhaltene Lösung des Phenylglycinsalzes zur Trockne.

Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin und dessen Homologen der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 177491) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Anilin bez. dessen Homologe mit Chloressigsäure in Gegenwart von Oxyden oder Carbonaten der Schwermetalle, wie Eisenoxydulhydrat, in gesättigter Salzlösung in der Wärme zur Wechselwirkung bringt. — Es werden 1250 k Eisenchlorür in Wasser gelöst und mit der nötigen Menge Natronlauge oder Soda gefällt; dazu fügt man 300 k Kochsalz und erhitzt das Gemenge auf 90 bis 100°. Nun fügt man 472 k Chloressigsäure hinzu, rührt einmal um, läßt 510 k Anilin rasch zufließen und erhitzt $1^1/_2$ Stunden unter Rückflußkühlung. Nach dem Erkalten wird das entstandene Phenylglycineisensalz abfiltriert, mit etwas kaltem Wasser nachgewaschen, mit Wasser angerührt und mit Natronlauge oder Soda zerlegt. Die Masse wird mit Dampf zum Sieden erhitzt und das nicht gebundene Anilin abdestilliert. Man filtriert vom Eisenoxydul bez. Ferrocarbonat ab und fällt aus dem Filtrat durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Mineralsäure das Phenylglycin aus. Auf dieselbe Weise erhält man Tolylglycin, wenn man im

obigen Beispiel an Stelle des Anilins die äquivalente Menge Toluidin einsetzt.

Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin und Homologen desselben derselben Farbwerke (D.R.P. Nr. 175 797) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Nitrobenzol bez. o-, m- oder p-Nitrotoluol mit Eisen und Chloressigsäure in der Wärme behandelt. — Ein mit Rührwerk, Rückflußkühler und Thermometer versehenes Gefäß wird mit 620 k Nitrobenzol, 1000 k gemahlenem Gußeisen und 70 k Anilin beschickt. Man erwärmt auf etwa 70° und läßt eine Lösung von 470 k Monochloressigsäure in etwa 10 hl Wasser allmählich hinzufließen. Die Temperatur dieser Chloressigsäurelösung sei anfangs etwa 50° und wird allmählich bis auf 90° gesteigert. Das Zufließen der Chloressigsäurelösung wird derart geregelt, daß die Masse im Reaktionsgefäß im lebhaften Sieden erhalten wird. Zum Schluß erwärmt man noch 2 Stunden auf 98 bis 100° und neutralisiert hierauf mit konzentrierter Sodalösung; man verbraucht hierzu etwa 600 k calcinierte Soda. Nunmehr wird mit Wasserdampf destilliert, wobei etwa 70 k Anilin übergehen, die bei einer weiteren Operation verbraucht werden. Das Reaktionsgemisch wird nun durch eine Filterpresse filtriert und der Preßrückstand erschöpfend mit Wasser ausgewaschen. Aus den vereinigten, auf etwa 30 hl eingeengten Filtraten wird durch Zusatz der erforderlichen Menge einer Mineralsäure das Phenylglycin ausgefällt. — Ersetzt man das Nitrobenzol durch die äquivalente Menge eines der drei isomeren Nitrotoluole, so erhält man die bekannten Tolylglycine.

Verfahren zur Darstellung von α.β-Nitromethoxyanthrachinonen der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 167 699) besteht darin, daß man α.β-Dinitroanthrachinone mit der für eine Nitrogruppe berechneten Menge Alkalimethylat erhitzt. — 30 k 1.6-Dinitroanthrachinon werden mit 200 k Methylalkohol, in welchem 6 k Natriummethylat gelöst sind, mehrere Stunden unter Rückfluß und Umrühren gekocht. Das Reaktionsprodukt ist in Methylalkohol sehr schwer löslich, es scheidet sich als wenig gefärbtes Kristallpulver aus. Durch Umlösen des Filtrationsrückstandes aus kochendem Benzol werden gelbe glänzende Blättchen erhalten, die bei 268° schmelzen. Sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit oranger Farbe auf. In fein verteiltem Zustande lösen sie sich in wässeriger Schwefelnatriumlösung mit schwach blaugrüner Farbe, beim Erwärmen scheidet sich das 1-Amino-6-methoxyanthrachinon als orangegelber Niederschlag ab. Es kristallisiert aus Benzol in orangefarbenen Nadeln. Beim Erhitzen der Lösung des Körpers in Schwefelsäure von 60° Bé. auf ungefähr 150° tritt Verseifung des Äthers ein. Das Aminooxyanthrachinon löst sich in verdünnter Kalilauge rotorange, das Kalisalz kristallisiert aus der konzentrierten Lösung in Blättchen. Das Nitrooxyanthrachinon wird aus dem Methyläther durch Verseifung dieser Verbindung z. B. mit Salzsäure in Eisessiglösung erhalten. Es

kristallisiert aus Essigsäure und löst sich in Ätzalkalien mit schwach roter Farbe. In gleicher Weise verfährt man, um das 1.7-Nitromethoxyanthrachinon darzustellen. Auch dieses scheidet sich als wenig gefärbtes Kristallpulver aus der Reaktionsflüssigkeit ab. Es kristallisiert aus Benzol in schwach gefärbten Nadeln, die den Schmelzpunkt 238° haben und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit oranger Farbe lösen. Von kalter Schwefelnatriumlösung wird der Nitrokörper mit grüner Farbe aufgenommen. Beim Erwärmen scheidet sich das Aminoprodukt als orangeroter Niederschlag ab. Das 1-Nitro-7-oxyanthrachinon wird aus dem Äther durch Erhitzen mit Salzsäure und Eisessig gewonnen. Es kristallisiert in schwach gelb gefärbten Nadeln aus, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe lösen. Durch Reduktion wird das betreffende Aminooxyanthrachinon erhalten.

Verfahren zur Darstellung von chlorsubstituierten Chinizarinen derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 172105) ist dadurch gekennzeichnet, daß man solche Chlorphthalsäuren, die nicht mehr als 1 Atom Halogen in o-Stellung zu den Carboxylgruppen enthalten, insbesondere 4.5-Dichlorphthalsäure und 3-Chlorphthalsäure, mit Hydrochinon kondensiert. — 10 Teile Hydrochinon und 30 Teile technisches 4.5-Dichlorphthalsäureanhydrid werden mit 100 Teilen konzentrierter Schwefelsäure (mit oder ohne Zusatz von 10 Teilen Borsäure) etwa 4 Stunden auf 155 bis 160° erhitzt. Nach kurzer Zeit färbt sich die Schmelze blaustichig rot. Die Operation ist beendet, wenn die Farbe dunkelblaurot geworden ist und in dem durch Eingießen einer Probe in Wasser erhaltenen Niederschlag die Menge des in Soda unlöslichen und in Natronlauge löslichen Produkts nicht mehr zunimmt. Die Schmelze wird dann mit Wasser versetzt, der erhaltene Niederschlag abfiltriert, mit Soda ausgekocht und nach dem Lösen in verdünnter Natronlauge das Dichlorchinizarin aus der filtrierten Lösung durch verdünnte Mineralsäuren in Form von rotbraunen Flocken gefällt. In derselben Weise wird bei Anwendung von 3-Chlorphthalsäure das 5-Chlorchinizarin erhalten. Es kristallisiert aus Eisessig in braunroten Nadeln vom Schmelzpunkt 240° und steht in seinen Eigenschaften in der Mitte zwischen Chinizarin und dem vorher beschriebenen Dichlorchinizarin.

Verfahren zur Darstellung alkylierter Aryl-p-diaminoanthrachinonsulfosäuren der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 174131) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Aryl-p-diaminoanthrachinone so lange mit Dialkylsulfaten erhitzt, bis keine Zunahme an wasserlöslichen Produkten mehr stattfindet. — Z. B. 1 Teil p-Tolyl-1.4-diaminoantrachinon wird mit 5 Teilen Dimethylsulfat so lange auf 120 bis 130° erhitzt, bis keine Zunahme an wasserlöslichem Produkt mehr stattfindet. Die Masse wird dann unter Zusatz von etwas Natronlauge mit Wasser ausgekocht und der Farbstoff aus der wässerigen filtrierten Lösung durch Kochsalz

gefällt. Er bildet im trockenen Zustande ein dunkelblaues Pulver, das sich leicht in Wasser mit grünstichig blauer Farbe löst. Die sauren Färbungen auf Wolle sind grünstichig blau. — 1 Teil 1.5-Diamino-4.8-di-p-toluidoanthrachinon wird mit 5 Teilen Dimethylsulfat behandelt und der gebildete wasserlösliche grüne Farbstoff, offenbar eine Sulfosäure von 1.5-Dimethylamin-4.5-di-p-toluidoanthrachinon, in der beschriebenen Weise als Natronsalz isoliert. Dieses bildet ein grünschwarzes, in Wasser mit grünblauer Farbe leicht lösliches Pulver. Der Farbstoff färbt ungebeizte Wolle im sauren Bade grün.

Verfahren zur Darstellung von Thioderivaten des Hydrochinons sowie dessen Chlorsubstitutionsprodukten, welche die Gruppe — S.R (wobei R ein Säureradikal bedeutet) ein oder mehrere Male im Molekül enthalten bez. der entsprechenden Sulfide, der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 175 070), besteht darin, daß man die betreffenden p-Chinone mit Verbindungen der Formel H.S.R behandelt, mit Ausnahme des Falles, daß, gemäß den Angaben der Patentschrift 120 560, unmittelbar 2 Moleküle Thioschwefelsäure auf 1 Molekül Benzochinon zur Einwirkung gelangen. — Z. B. 43,2 Teile Chinon (= $^4/_{10}$ Mol.) werden in 150 Teilen Eisessig gelöst, und die noch 40 bis 50° warme Lösung wird in eine Lösung von 150 Teilen Natriumthiosulfat (berechnet 99,2 Teile) in 200 Teilen Wasser einfließen gelassen, derart, daß die Temperatur des Gemisches 10° nicht übersteigt. Nach kurzem Rühren wird die klare und fast farblose Flüssigkeit mit Chlorkalium gesättigt und das sich ausscheidende weiße Kaliumsalz der Hydrochinonmonothiosulfosäure

OH
S.SO_3H
OH

nach etwa 2 Stunden abgenutscht, mit Chlorkaliumlösung gewaschen und getrocknet. — Durch Reduktion mit Zinkstaub und Säure unter Zusatz von Äther erhält man das entsprechende Mercaptan in Form von farblosen langen Nadeln vom Schmelzpunkt 119 bis 120°. Dieses liefert bei Behandlung seines Mononatriumsalzes mit z. B. Jod das entsprechende Disulfid vom Schmelzpunkt 183°; bringt man molekulare Mengen von Mercaptan und Chinon unter Benutzung eines indifferenten Lösungsmittels in Reaktion, so entsteht das Dihydrochinonmonosulfid. Es bildet farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 227 bis 229°. Zur Darstellung des der Hydrochinonthiosulfosäure entsprechenden Chinons werden 13 Teile ($^1/_{20}$ Mol.) hydrochinonmonothiosulfosaures Kalium in 95 Teilen verdünnter Schwefelsäure (welche 98 g H_2SO_4 in 400 cc gelöst enthält) suspendiert und mit einer Lösung von 4,9 Teilen

Kaliumbichromat in 30 Teilen Wasser bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur versetzt. — Die Hydrochinonmonothiosulfosäure geht rasch in Lösung, und nach wenigen Augenblicken scheidet sich die Chinonmonothiosulfosäure in Form ihres Kaliumsalzes in gelbroten, derben Kristallen fast vollständig aus; sie wird abgesaugt und mit Spiritus und Äther gewaschen. — Eine Lösung von 43,2 Teilen Chinon (= $^4/_{10}$ Mol.) in 320 Teilen Eisessig wird bei 25 bis 30° versetzt mit einer Lösung von 110 Teilen Natriumthiosulfat (berechnet 99,2) in 150 Teilen Wasser. Die farblose Reaktionslauge wird mit etwa 50 Teilen Wasser verdünnt und dann mit etwa 50 Teilen Chlorkalium versetzt. Das nach mehrstündigem Rühren unter Eiskühlung abgeschiedene Kaliumsalz der α-Hydrochinondithiosulfosäure löst sich leicht in Wasser, sehr schwer in Spiritus. Bei der Reduktion entsteht das entsprechende Dimercaptan in Form von farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 190 bis 192°. — Eine isomere β-Hydrochinondithiosulfosäure erhält man in folgender Weise: 12,9 Teile ($^1/_{20}$ Mol.) chinonmonothiosulfosaures Kalium werden in 60 Teilen Wasser von 65 bis 70° gelöst, 5 Teile Eisessig zugesetzt, und die Lösung wird in eine Auflösung von 14 Teilen Natriumthiosulfat (berechnet 12,4) in 30 Teilen Wasser bei etwa 10° eingetropft. Auf Chlorkaliumzusatz scheidet sich das ziemlich schwer lösliche Kaliumsalz der β-Hydrochinondithiosulfosäure aus, welches aus heißem Wasser umkristallisiert feine weiße Nadeln darstellt. — Das entsprechende Dimercaptan stellt ein hellgelbliches Kristallpulver dar, aus welchem man durch Umkristallisieren aus Äther und Chloroform weiße Nädelchen erhält, die bei etwa 163 bis 166° schmelzen. Bei der Behandlung des Dinatriumsalzes mit 2 Atom Jod erhält man ein gelbes, hoch schmelzendes, kristallisiertes Pulver. Dieselbe Verbindung bildet sich beim Kochen der Dithiosulfosäure mit Mineralsäure. Die beiden Hydrochinondithiosulfosäuren gehen bei der Oxydation in die entsprechenden Chinone über. In eine Suspension von 41 Teilen ($^1/_{10}$ Mol.) β-hydrochinondithiosulfosauren Kaliums in 125 Teilen verdünnter Schwefelsäure (98 g H_2SO_4 in 400 cc enthaltend) läßt man bei etwa 10° eine Lösung von 9,8 Teilen Kaliumbichromat in 70 Teilen Wasser ziemlich rasch einfließen. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Kaliumsalz der Chinondithiosulfosäure in feinen, orangegelben Nadeln ab.

Verfahren zur Darstellung von Amidinen mit zwei zu den Stickstoffatomen orthoständigen Chloratomen der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 178 299) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die o-Nitroacylamidoverbindungen des as-Trichlorbenzols und des v-Tetrachlorbenzols sowie die Alkylverbindungen dieser Körper reduziert und die neben den Amidinen entstehenden Acyldiamine eventuell unter Verwendung geeigneter Lösungsmittel durch Erhitzen in die Amidine überführt. — 100 Teile Acetyltrichlornitranilid

H O
| ‖
N — C — CH_3
|
NO_2 — Cl
Cl —
|
Cl

Schmelzpunkt 194°,

erhalten durch Nitrierung von Acettrichloranilid, Schmelzpunkt 186 bis 187°, werden mit 400 Teilen Eisen, 15 Teilen Eisessig in 600 Teilen Wasser und 100 Teilen Xylol unter Rühren am Rückflußkühler erhitzt, bis eine mit Alkohol und Natronlauge erhitzte Probe der Xylollösung keine Gelbfärbung mehr zeigt. Nach beendeter Reduktion wird das sehr schwer lösliche Reduktionsprodukt mit Xylol heiß extrahiert. Die aus der Xylollösung ausscheidbaren Kristallisationen lassen sich durch Alkohol trennen in das schwerer lösliche, bei 200° schmelzende Acetyltrichlor-o-phenylendiamin und das leichter lösliche, bei 285° schmelzende Äthenyltrichloramidin. Aus dem Gemisch erhält man ein einheitliches Amidin, wenn man die aus der Xylollösung abgeschiedenen Kristalle für sich bis zum Aufhören der Wasserabspaltung auf 200 bis 290°, oder mit etwa 3 Teilen Eisessig etwa 20 Stunden im Wasserbade erhitzt. Hierbei tritt zuerst Lösung der Acetverbindung ein, worauf die Ausscheidung des Amidins erfolgt. — Oder 100 Teile Formyltrichlornitranilid, erhalten durch Nitrieren des as-Formyltrichloranilids, Schmelzpunkt 172 bis 173°, werden mit 400 Teilen Eisen, 30 Teilen 30proz. Salzsäure, 600 Teilen Wasser und 1000 Teilen Xylol unter Rühren am Rückflußkühler erhitzt. Nach beendeter Reduktion wird Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion hinzugegeben und das äußerst schwer lösliche Reduktionsprodukt mit heißem Xylol extrahiert. Aus der Xylollösung scheidet sich beim Erkalten das Methenyltrichloramidin aus. Es kann durch Sublimation gereinigt werden. Schmelzpunkt 303 bis 304°. Das entsprechende Formyltrichlororthophenylendiamin zeigt denselben Schmelzpunkt; es geht beim Schmelzen in das Amidin über. — Oder 100 Teile Äthylacetyltrichlornitranilid werden reduziert; das aus der Xylollösung ausscheidende Gemisch von Diamin und Amidin wird mit dem doppelten Gewicht Eisessig 20 Stunden im Wasserbad erhitzt. Die nach dieser Zeit ausgeschiedenen Kristalle zeigen den Schmelzpunkt 98 bis 99°, sie stellen das Acetat des Äthyläthenyltrichloramidins dar, welches beim Erhitzen auf 100° in die bei 116 bis 117° schmelzende Amidinbase übergeht.

Verfahren zur Darstellung von Benzanthronchinolinen der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 171 939) besteht darin, daß man β-Aminoanthrachinon oder andere, eine β-Aminogruppe enthaltende Aminoanthrachinone mit Ausnahme des

1.2-Dioxy-3-aminoanthrachinons und seiner Derivate mit Glycerin unter Zusatz von Kondensationsmitteln erwärmt. — 18 Teile β-Aminoanthrachinon werden in 240 Teilen Schwefelsäure von 66° Bé. gelöst und im Rührkessel mit 38 Teilen Eis versetzt; zu dieser Mischung werden 16 Teile Glycerin hinzugefügt und es wird die Schmelze dann auf etwa 155° erhitzt; unter Gelbfärbung tritt eine Reaktion ein, nach deren Beendigung die erkaltete Schmelze in Eiswasser gegossen wird. Das Kondensationsprodukt scheidet sich in gelben Flocken ab, es wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Toluol erhält man aus diesem Rohprodukt zwei Verbindungen, nämlich das Benzanthronchinolin vom Schmelzpunkt 251° und sodann in beträchtlicher Menge einen zweiten Körper, welcher den Schmelzpunkt 232 bis 234° zeigt. Beide liefern beim Verschmelzen mit ätzenden Alkalien einen im Handel unter dem Namen Cyananthren erhältlichen violettblauen Küpenfarbstoff. Das Produkt vom Schmelzpunkt 232 bis 234° kann bei öfterem Wechsel der Lösungsmittel in Benzanthronchinolin und einen Körper vom Schmelzpunkt 322° zerlegt werden; dieser liefert bei der Analyse Zahlen, welche auf die Formel $C_{17}H_9O_2N$ stimmen; es liegt also ein Isomeres des Graebeschen Anthrachinonchinolins vor.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 176 018) kondensiert man zur Darstellung von Benzanthron und dessen Derivaten Anthrachinon und dessen Sulfosäuren oder die entsprechenden sauerstoffhaltigen Reduktionsprodukte mit Glycerin. 10 Teile Anthranol (Ber. 20, 1854) werden in 150 Teile Schwefelsäure von 62° Bé. gelöst bez. suspendiert und versetzt mit 10 Teilen Glycerin. Diese Mischung wird vorsichtig erwärmt; bei 120° fängt sie an, sich rot zu färben, wobei eine ziemlich stürmische Reaktion eintritt und schweflige Säure entweicht. Nach beendeter Reaktion wird die erkaltete Schmelze in Wasser gegossen, wobei sich das gebildete Reaktionsprodukt in olivegrünen Flocken ausscheidet; es wird abfiltriert, gewaschen, gepreßt und getrocknet. — Beim Verschmelzen mit ätzenden Alkalien erhält man einen wasserunlöslichen Farbstoff, welcher die pflanzliche Faser aus der Küpe violett anfärbt. — Dasselbe Produkt wird bei analoger Behandlung von Oxanthranol erhalten, während Anthranolsulfosäure ein wasserlösliches Kondensationsprodukt von sonst ähnlichen Eigenschaften liefert. — 10 Teile Anthranol werden mit 200 Teilen Glycerin und 50 Teilen Chlorzink innig gemischt und auf 210 bis 220° erhitzt. Nach kurzer Zeit zeigt eine mit Wasser aufgearbeitete Probe, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, die charakteristische Orangefarbe und Fluorescenz des Benzanthrons. Nach beendeter Reaktion wird die erkaltete Schmelze zur Entfernung des überschüssigen Glycerins und des Chlorzinks mit heißem Wasser behandelt und der Rückstand durch Kristallisation gereinigt; man erhält so Benzanthron. — 10 Teile anthrachinon-β-monosulfosaures Natron werden in 150 Teilen Schwefelsäure von 62° Bé. gelöst, mit 20 Teilen Glycerin versetzt und vorsichtig auf 140 bis 150° erwärmt.

Nach Beendigung der Reaktion wird die erkaltete Schmelze in Wasser gegossen und das gebildete wasserlösliche Kondensationsprodukt mit Kochsalz ausgesalzen. Auch dieses Produkt liefert beim Verschmelzen mit Ätzkali einen violettfärbenden Küpenfarbstoff. — Auch Anthrachinon selbst liefert dieses Kondensationsprodukt, doch geht hier die Reaktion schwieriger von statten; sie wird erleichtert, wenn der Schmelze Reduktionsmittel, wie Eisen, Eisensulfat, Zink, Zinn, Anilinsulfat u. s. w., zugesetzt werden.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 176 019) verwendet man an Stelle der in Betastellung amidierten Aminoanthrachinone Anthracen mit Glycerin. 50 k Anthracen, 98proz., werden in 1500 k Schwefelsäure von 62° Bé. eingetragen und versetzt mit 100 k Glycerin; diese Mischung wird langsam auf 100 bis 110° erhitzt und so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis das Anthracen verschwunden ist. Die braunrot gefärbte Schmelze wird nach dem Erkalten in Wasser gegossen, mit Kochsalz versetzt und filtriert. — Das getrocknete Kondensationsprodukt besteht der Hauptsache nach aus einem wasserunlöslichen und aus einem wasserlöslichen Körper. Der wasserunlösliche Anteil liefert beim Umkristallisieren aus Alkohol einen in feinen gelben Nadeln kristallisierenden Körper vom Schmelzpunkt 170°. Es ist dies der Schmelzpunkt des Benzanthrons; auch in seinen Reaktionen stimmt er völlig mit jenem überein. Beim Verschmelzen mit Ätzkali erhält man einen wasserunlöslichen Farbstoff, welcher die pflanzliche Faser aus der Küpe violett anfärbt. — Der wasserlösliche Teil des Rohprodukts liefert beim Verschmelzen mit ätzenden Alkalien einen violetten Küpenfarbstoff.

Verfahren zur Darstellung von Derivaten der Reduktionsprodukte des Anthrachinons der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 172 930) besteht darin, daß man die sauerstoffhaltigen Reduktionsprodukte des Anthrachinons und seiner Derivate mit Aldehyden der aromatischen oder aliphatischen Reihe in schwefelsaurer Lösung kondensiert. — 10 k Anthranol werden in 300 k Schwefelsäure von 62° Bé. eingetragen und mit 15 k Benzaldehyd versetzt; schon nach kurzer Zeit und bei einer Temperatur von 30 bis 35° färbt sich die Mischung intensiv rot. Nach etwa 24stündigem Stehen bei dieser Temperatur wird die Reaktionsmasse in Wasser gegossen und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther wird abdestilliert und der Rückstand mittels Wasserdampf vom unveränderten Benzaldehyd befreit. Es bleibt ein öliger Rückstand, der nach kurzer Zeit erstarrt und dann aus Alkohol umkristallisiert werden kann. Es werden auf diese Weise hellgelbe Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 112 bis 114° erhalten. Der Körper verhält sich indifferent gegen verdünnte Säuren und Alkalien; in konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit fuchsinroter Farbe. — An Stelle des Anthranols kann mit demselben Erfolg Oxanthranol verwendet werden. — Oder 10 k Anthranol werden in 300 k Schwefelsäure von 62° Bé. eingetragen und versetzt mit 10 k Paraldehyd. Nach 24stün-

digem Stehen bei einer Temperatur von 30 bis 45° wird die Reaktionsmasse in Wasser gegossen, wobei sich das gebildete Kondensationsprodukt in Form brauner Flocken ausscheidet. Es wird abfiltriert, gewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet. — In analoger Weise lassen sich andere Aldehyde sowohl der aromatischen als auch der aliphatischen Reihe bez. deren Substitutionsprodukte mit Anthranol und Oxanthranolen des Antrachinons oder seiner Derivate, insbesondere der Homologen oder Sulfosäuren des Anthrachinons, kondensieren. — Kondensationsprodukte sollen zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

Verfahren zur Darstellung von Monoalkyläthern des 1.4-Dioxynaphthalins derselben Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 173 730) besteht darin, das man das 1.4-Dioxynaphthalin so lange mit einem Esterifizierungsgemisch aus Alkohol und Mineralsäure behandelt, bis es vollständig oder nahezu vollständig verschwunden ist. — 50 Teile 1.4-Dioxynaphthalin werden in 250 Teilen methylalkoholischer Salzsäure (enthaltend 18 g HCl in 100 cc) kalt gelöst und das Gemisch etwa 15 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Man isoliert den gebildeten Monomethyläther durch Ausfällen mit Wasser. Durch Umkristallieren aus Ligroin oder Benzol erhält man ihn in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 131°. — Oder 100 Teile 1.4-Dioxynaphthalin werden mit 300 Teilen äthylalkoholischer Salzsäure (3 g HCl in 100 cc enthaltend) am Rückflußkühler gekocht. Die Ätherifizierung ist nach etwa $^1/_2$ Stunde zu Ende. Die Aufarbeitung des Monoäthyläthers ist dieselbe wie bei dem Monomethyläther. Der reine Äther kristallisiert in farblosen Nadeln und schmilzt bei 104 bis 105°. — In analoger Weise lassen sich auch die entsprechenden Äther anderer Alkohole darstellen; so erhält man z. B. den Monoisoamyläther in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 98°. Die so erhaltenen Monoalkyläther des 1.4-Dioxynaphthalins sind der mannigfachsten Anwendung, z. B. zur Herstellung von Farbstoffen, fähig.

Herstellung von Aldehyden der Anthrachinonreihe. Nach Angabe der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 174 984) kann man leicht die Aldehyde der Anthrachinonreihe darstellen, wenn man in der Seitenkette halogenisiertes Methylanthrachinon oder dessen Derivate mit konzentrierter Schwefelsäure mit oder ohne gleichzeitigen Zusatz von Borsäure behandelt. Die so erhaltenen Aldehyde sollen als Ausgangsmaterialien zur Darstellung von Farbstoffen dienen. — 10 Teile ω-Dichlor-β-methylanthrachinon (Schmelzpunkt 200°, hergestellt durch Einwirkung von Chlor auf β-Methylanthrachinon) und 100 Teile Schwefelsäure von 66° Bé. werden 5 bis 6 Stunden bez. so lange auf etwa 130° erhitzt, bis in einer mit Wasser verdünnten und neutral gewaschenen Probe der Schmelze kein Halogen mehr nachzuweisen ist. Die Schmelze wird alsdann in Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert und gewaschen. Der so erhaltene β-Anthrachinonaldehyd von der Formel

CO CHO
CO

kann zur weiteren Reinigung aus Alkohol umkristallisiert werden. Durch oxydierende Mittel wird er glatt in *Anthrachinon-2-carbonsäure* übergeführt. In analoger Weise läßt sich das ω-Dibrommethylanthrachinon in den *β-Anthrachinonaldehyd* überführen. — 10 Teile des ω-Dibromderivates von 1-Chlor-2-methylanthrachinon und 100 Teile Schwefelsäure von 66° Bé. werden, unter Zusatz von 10 Teilen entwässerter Borsäure, 6 bis 7 Stunden auf 130° erhitzt. Die Isolierung des *1-Chlor-2-anthrachinonaldehyds*, dem die Formel

Cl
CO CHO
CO

zukommt, geschieht wie oben angegeben. — 10 Teile des ω-Dibromderivats aus 4-Brom-1-oxy-2-methylanthrachinon, 100 Teile Schwefelsäure 66° Bé., 10 Teile entwässerte Borsäure werden 5 bis 7 Stunden auf 130° erhitzt. Aus der Schmelze wird wie oben der Aldehyd isoliert.

Verfahren zur Darstellung von Anthracenderivaten der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* (D. R. P. Nr. 175067) besteht darin, daß man 2.2'-Dimethyl-1.1'-dianthrachinonyl oder dessen Derivate für sich erhitzt oder mit wasserentziehenden Mitteln behandelt. 1 Teil 2.2'-Dimethyl-1.1'-dianthrachinonyl wird mit 15 Teilen gepulvertem Ätzkali und 5 Teilen Methylalkohol während 1 bis 2 Stunden am Rückflußkühler auf 165 bis 170° (Ölbadtemperatur) erhitzt; die Schmelze wird mit Wasser aufgenommen, worin sie carmoisinrot löslich ist. In die kochende Flüssigkeit wird alsdann so lange Luft eingeleitet, bis sich die braune Farbe des ausfallenden Niederschlags nicht mehr verändert. Dann wird schwach angesäuert, filtriert und gewaschen. — 1 Teil 2.2'-Dimethyl-1.1'-dianthrachinonyl wird in ein Gemisch von 3 Teilen Ätzkali und 2,6 Teilen Äthylalkohol eingetragen. Man heizt unter Rühren langsam auf und hält die Reaktionsmasse während 2 bis 3 Stunden auf 140 bis 145°. Die Schmelze wird mit warmem Wasser aufgenommen und dann in die purpurrote Flüssigkeit kochend so lange Luft eingeblasen, bis die Farbe des ausfallenden braunen Niederschlages sich nicht mehr verändert. Nach dem Filtrieren wird mit heißem Wasser gewaschen. — Dasselbe Ergebnis erzielt man beim Kochen des Ausgangsproduktes mit etwa der 30fachen Menge 50proz. wässeriger Kalilauge oder beim Verschmelzen mit der 10- bis 15fachen Menge Ätzkali unter Zusatz von 1 Teil wasserfreiem Natriumacetat bei 220 bis 250°. — Oder 1 Teil 2.4.2'4''-Tetramethyl-1.1'-dianthrachinonyl (dargestellt aus 1.3-Dimethylanthrachinon durch Nitrieren, Reduzieren,

Austausch der Aminogruppe gegen Halogen und Kondensation mittels Kupferpulver) wird mit 30 Teilen einer bei 135° siedenden Auflösung von Ätzkali in Alkohol 3 Stunden am Rückflußkühler im Sieden erhalten. Das Reaktionsprodukt wird in 300 Teile Wasser gegossen und durch die siedende Flüssigkeit Luft geleitet, bis die weinrote Flüssigkeit farblos geworden und das Reaktionsprodukt in gelbroten Flocken abgeschieden ist. Danach wird filtriert und mit warmem Wasser ausgewaschen.

Verfahren zur Darstellung von o-Nitro-o-amino-p-acetaminophenol durch partielle Reduktion des durch energisches Nitrieren von p-Acetaminophenol erhältlichen o.o-Dinitro-p-acetaminophenols mit Hilfe von Schwefelalkalien. Nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 172978) werden 15 k Acet-p-aminophenol bei 0° in 75 k Schwefelsäure gelöst und unter guter Kühlung 44 k eines Gemisches von gleichen Teilen Schwefelsäure und 60proz. Salpetersäure eingetragen. Nach mehrstündigem Stehen wird die Mischung mit 200 k Eis verdünnt. Die Dinitroverbindung, welche sich abscheidet, wird abfiltriert, ausgewaschen, in das Natronsalz übergeführt und dieses in eine auf etwa 3 hl verdünnte Lösung von 48 k Schwefelnatrium bei 25° eingetragen. Die Lösung erwärmt sich in kuzer Zeit auf etwa 50° und nimmt eine braunrote Färbung an. Sobald die Reduktion beendet ist, wird mit Salzsäure neutralisiert und das sich ausscheidende Produkt abfiltriert. Durch Auflösen in verdünnter Sodalösung, Filtration und Wiederabscheidung mit Salzsäure wird das Nitroaminoacetaminophenol rein erhalten. Es ist schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol, leicht löslich in Eisessig. Es kristallisiert aus Alkohol in braunroten Nadeln vom Schmelzpunkt 190°. Es ist schwach basisch und bildet ein in gelben Nadeln kristallisierendes, leicht dissoziierbares Chlorhydrat. Durch salpetrige Säure wird es in eine orangegelbe Diazoverbindung übergeführt.

Verfahren zur Darstellung der 5-Oxynaphtobenzaldehydin- und 5-Oxynaphtodiaminobenzaldehydin-7-sulfosäure von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 172981) besteht darin, daß man Benzaldehyd bez. m-Amino- oder m-Nitrobenzaldehyd mit 1.2-Diamino-5-naphtol-7-sulfosäure im Verhältnis von 2:1 Molekülen in wässeriger Lösung oder Suspension erwärmt und bei Anwendung der Nitroverbindung das Kondensationsprodukt reduziert. — 25,4 k 1.2-Diamino-5-naphtol-7-sulfosäure werden in Wasser suspendiert, dann fügt man 21,2 k Benzaldehyd hinzu und kocht unter gutem Rühren so lange, bis die Diaminosäure verschwunden ist. Die 5-Oxynaphtobenzaldehydin-7-sulfosäure scheidet sich vollständig ab. Man filtriert ab, wäscht aus und trocknet. Die so erhaltene Säure wird sofort rein als gelbliches Pulver erhalten, das sich leicht in Alkalien löst. — Ersetzt man den Benzaldehyd durch 24,2 k m-Aminobenzaldehyd, so erhält man in gleicher Weise die 5-Oxynaphtodiaminobenzaldehydin-7-sulfosäure, die auch entsteht, wenn man mit m-Nitrobenzaldehyd

kondensiert und das Reaktionsprodukt mit Eisen und Essigsäure reduziert. Sie ist in Wasser schwer löslich. Ihr Natronsalz löst sich ziemlich leicht in Wasser. Durch salpetrige Säure wird sie in eine Tetrazoverbindung übergeführt.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 175023) kondensiert man zur Darstellung der 5-Oxynaphtomonoaminobenzaldehydin-7-sulfosäure zunächst 1 Mol. 1.2-Diamino-5-naphtol-7-sulfosäure entweder mit 1 Mol. Benzaldehyd oder m-Amino-(m-Nitro-)benzaldehyd bei Gegenwart von Bisulfit, läßt auf die entstandene Monobenzylidenverbindung 1 Mol. m-Amino-(m-Nitro-)benzaldehyd, bez. auf die Mono-m-amino-(m-nitro-)benzylidenverbindung 1 Mol. Benzaldehyd einwirken und reduziert gegebenenfalls die Nitrogruppe. — 12,1 k m-Aminobenzaldehyd werden durch Erwärmen mit etwas mehr als der theoretischen Menge Bisulfit in Lösung gebracht und diese Lösung mit einer solchen von 25,4 k 1.2-Diamino-5-naphtol-7-sulfosäure vermischt. Die Lösung färbt sich sofort schwach gelb. Man erhitzt dann zum Sieden und hält etwa 1 Stunde auf Kochtemperatur. Hierauf wird mit Salzsäure angesäuert und, nachdem durch Erwärmen die schweflige Säure entfernt ist, der gebildete Niederschlag abfiltriert. Der so erhaltene Zwischenkörper wird in Soda gelöst und eine Lösung von 10,6 k Benzaldehyd in Bisulfit hinzugegeben; man läßt etwa eine Stunde kochen, säuert an und filtriert die gebildete Säure ab. — Die gleiche Verbindung wird erhalten, wenn man an Stelle des m-Aminobenzaldehyds m-Nitrobenzaldehyd verwendet und das Endprodukt reduziert. — In alkalischer Lösung verbindet sich die Oxynaphtomonoaminobenzaldehydinsulfosäure mit Diazokörpern im molekularen Verhältnis.

Verfahren zur Darstellung von p-Nitroso-p-acetylaminodiphenylamin und dessen o-Sulfosäure von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 176046) besteht darin, daß man die Acetylverbindung von p-Aminodiphenylamin oder dessen o-Sulfosäure bei Gegenwart starker Mineralsäuren mit salpetriger Säure behandelt. — 18,4 k p-Aminodiphenylamin werden mit 73,6 k Eisessig bis zum Verschwinden der Diazoreaktion gekocht, man destilliert den Eisessig ab, wäscht den Rückstand mit Wasser und trocknet. 22,4 k der so erhaltenen Acetylverbindung werden in 90 k konzentrierte alkoholische Salzsäure eingetragen und bei 0° eine konzentrierte Lösung von 7 k Nitrit hinzugefügt. Nach etwa 6 Stunden verdünnt man mit kaltem Salzwasser; hierbei fällt die gebildete Nitrosobase als brauner Niederschlag aus. — 28,3 k aminodiphenylaminsulfosaures Natron werden mit 60 k Eisessig zum Sieden erhitzt, bis eine in verdünnter Säure gelöste Probe mit salpetriger Säure keine Diazoverbindung mehr liefert. Der überschüssige Eisessig wird dann abdestilliert, der Rückstand wird gepulvert und in 140 *l* alkoholische Salzsäure von 30 Proz. HCl-Gehalt eingetragen; man kühlt die Lösung von außen auf 0° und läßt bei dieser Temperatur langsam eine möglichst konzentrierte Lösung von 7,7 k Nitrit einlaufen. Dann wird noch etwa 6 Stunden gerührt und das

Reaktionsprodukt in eine Mischung von 170 *l* Salzwasser und 70 k Eis eingetragen. Die Nitrososäure scheidet sich aus.

Verfahren zur Darstellung von Aminoarylderivaten der 5-Oxy-1.2-naphtotriazin-7-sulfosäure von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 180031) besteht darin, daß a) die in saurer Lösung gebildeten Azoderivate der 2.5.7-Aminonaphtolsulfosäure mit Aminobenzaldehyden kondensiert oder mit Nitrobenzaldehyden kondensiert und reduziert werden, b) die in saurer Lösung gebildeten Derivate aus Nitro- oder Acetamidodiazokörpern, mit Ausnahme von p-Nitrodiazokörpern, und 2.5.7-Aminonaphtolsulfosäure mit aromatischen Aldehyden kondensiert und reduziert bez. verseift werden, c) die in saurer Lösung gebildeten Derivate aus 2.5.7-Aminonaphtolsulfosäure und Nitrodiazoverbindungen, mit Ausnahme von p-Nitrodiazoverbindungen, mit Nitro- oder Aminoaldehyden kondensiert und reduziert werden, oder die entsprechenden Azoderivate aus Acetamidodiazokörpern mit Nitro- oder Aminoaldehyden kondensiert und (bei Verwendung von p-Acetamidodiazokörpern mit gelinde wirkenden Reduktionsmitteln) reduziert und verseift bez. nur verseift werden. — Es werden z. B. 9,3 k Anilin diazotiert und in saurer Lösung mit 23,9 k Aminonaphtolsulfosäure-2.5.7 verbunden. Der so erhaltene Farbstoff wird zusammen mit 12 k m-Aminobenzaldehyd in etwa 20 hl 10- bis 12proz. Salzsäure zum Sieden erhitzt, bis völlige Entfärbung eingetreten ist. Beim Erkalten scheidet sich die Hauptmenge der gebildeten Aminodiphenyloxynaphtotriazinsulfosäure aus. Die freie Säure ist in kaltem Wasser schwer löslich und kann durch Umkristallisieren völlig rein erhalten werden. Das Natronsalz ist leicht löslich und durch Kochsalz fällbar. Mit salpetriger Säure behandelt liefert die Säure eine gelblich gefärbte Diazoverbindung, die durch Alkalien in einen roten Farbstoff übergeht. — Oder man ersetzt den m-Aminobenzaldehyd durch 15 k m-Nitroverbindung und kondensiert in verdünntem Alkohol bei Gegenwart von Salzsäure, destilliert den Alkohol ab und reduziert die sich ausscheidende Nitrodiphenyloxynaphtotriazinsulfosäure mit Eisen und Essigsäure. — Verwendet man statt m-Nitrobenzaldehyd die gleiche Menge o-Nitrobenzaldehyd, so erhält man in analoger Weise eine Säure von der Konstitution

SO_3H
N
$N—C_6H_5$
OH CH
N
NH_2

Diese Säure kristallisiert aus verdünnter Essigsäure in kleinen Nadeln und ist in Mineralsäuren schwer löslich. — 13,8 k m-Nitranilin werden diazotiert und mit 23,9 k Aminonaphtolsulfosäure-2.5.7 in

saurer Lösung kombiniert. Man kocht den Farbstoff bei Gegenwart verdünnter Salzsäure mit 10,6 k Benzaldehyd so lange, bis Entfärbung eingetreten ist. Die schwerlösliche m-Nitrodiphenyloxynaphtotriazinsulfosäure scheidet sich aus. Man filtriert sie ab und reduziert sie mit Eisen und Essigsäure. Die so erhaltene Aminosäure wird durch Zusatz von Soda in Lösung gebracht; aus dem Filtrat kristallisiert das Natronsalz in silberglänzenden Blättchen. Durch salpetrige Säure wird sie in eine gelblich gefärbte Diazoverbindung verwandelt, die mit Alkalien behandelt einen blauroten Farbstoff liefert. — Ersetzt man im vorigen Beispiel das m-Nitranilin durch 15 k Acet-m-phenylendiamin, so erhält man bei der Kondensation mit Benzaldehyd unmittelbar die Aminodiphenyloxynaphtotriazinsulfosäure, da die Acetylgruppe durch das Kochen mit der verdünnten Säure zugleich abgespalten wird. — Ersetzt man den Benzaldehyd durch 12,1 k m-Aminobenzaldehyd und verfährt man im übrigen in gleicher Weise, so erhält man nach der Reduktion die m.m-Diaminodiphenyloxynaphtotriazinsulfosäure. Diese ist in Wasser schwer, in Mineralsäuren leicht löslich. Ihre Diazoverbindung ist gelb gefärbt, leicht löslich und gibt mit Alkalien behandelt einen scharlachroten Farbstoff.

Zur Darstellung des β-Oxyanthrachinonmethyläthers ersetzen die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 166748) die nach Pat. 156762 (J. 1904, 74) verwendeten Anthrachinon-α-sulfosäuren durch die Anthrachinon-β-monosulfosäure. — 10 k anthrachinon-β-sulfosaures Natron, 7,5 k Ätznatron und 65 k Methylalkohol werden im Autoklaven 2 Stunden auf 130° erwärmt. Man läßt nun erkalten und vermischt mit 5 hl Wasser, wobei sich der gebildete β-Oxyanthrachinonmethyläther in hellgelben Nadeln abscheidet. Er löst sich in konzentrierter Schwefelsäure gelbrot, beim Erwärmen wird die Lösung gelb unter Bildung von β-Oxyanthrachinon. Die Lösung in Eisessig, Pyridin, Alkohol u. s. w. ist gelblich.

Zur Darstellung von Anthrachinon-α-sulfosäuren behandeln dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 167169) an Stelle der im Pat. 164292 (J. 1905, 68) verwendeten α-Nitroanthrachinone hier α-Nitroanthrachinonsulfosäuren oder α-Nitroalizarin mit Sulfiten. Es werden 10 k α-Nitroalizarin mit 3 hl Wasser und 100 k kristallisiertem Natriumsulfit auf dem Wasserbade einige Stunden erwärmt. Nach dem Erkalten erstarrt das Reaktionsgemisch zu einem Brei von haarfeinen Nadeln. Man saugt nun ab, löst den Niederschlag heiß in verdünnter Natronlauge und säuert mit verdünnter Salzsäure an, worauf sich, nach dem Erkalten, das Natronsalz der Alizarin-α-sulfosäure in gelbroten Kristallen abscheidet. Diese ist identisch mit der von Perger (J. prakt. 18, 174) beschriebenen Alizarinpurpursulfonsäure. — 10 k 1-Nitro-6-anthrachinonsulfosäure (sog. α-Nitroanthrachinonsulfosäure, Ber. 15, 1515) werden mit 90 *l* Wasser und 15 k kristallisiertem Natriumsulfit unter Rühren auf dem Wasserbade erwärmt. Nach etwa zweistündigem Erwärmen läßt man erkalten,

worauf sich das Natronsalz der 1.6-Anthrachinondisulfosäure in Nadeln abscheidet. Die 1.6-Anthrachinonsulfosäure läßt sich bei geeignetem Verschmelzen mit Natron in Flavopurpurin überführen. — 10 k des Natriumsalzes der 1.5-Nitroanthrachinonsulfosäure, welche durch Nitrieren der Anthrachinon-α-sulfosäure und Trennung des so erhaltenen Produktes von der gleichzeitig entstandenen 1.8-Nitroanthrachinonsulfosäure erhalten werden kann, werden mit 10 k kristallisiertem Natriumsulfit und 250 k Wasser unter Rühren so lange gekocht, bis eine herausgenommene Probe beim Versetzen mit Schwefelnatrium keine Grünfärbung mehr zeigt. Durch Versetzen des abgekühlten Gemisches mit Kochsalz wird die 1.5-Anthrachinondisulfosäure gefällt. Diese ist identisch mit der nach Pat. 157 123 (J. 1904, 68) erhältlichen 1.5-Anthrachinondisulfosäure. — Vollständig analog verläuft die Reaktion, wenn man an Stelle der erwähnten α-Nitroanthrachinonsulfosäure andere α-Nitroanthrachinonsulfosäuren verwendet; so erhält man z. B. aus der 1.8-Nitroanthrachinonsulfosäure die 1.8-Anthrachinondisulfosäure, aus der 1.7-Nitroanthrachinonsulfosäure (β-Nitroanthrachinonsulfosäure von Claus, Ber. 15, 1516) die 1.7-Anthrachinondisulfosäure, welche durch Ersatz der Sulfogruppen gegen die Hydroxylgruppe in 1.7-Dioxyanthrachinon übergeführt werden konnte, wodurch ihre Konstitution erwiesen ist.

Verfahren zur Darstellung eines zur Überführung in Hydroazine geeigneten Zwischenproduktes der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 167 255) besteht darin, daß man 1.3-Dibrom-2-aminoanthrachinon mit Kupfersalzen bei Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels bei Temperaturen unterhalb 180° erhitzt. — 20 Teile 1.3-Dibrom-2-aminoanthrachinon werden mit 200 Teilen Nitrobenzol, 10 Teilen entwässertem Natriumacetat und 1 Teil Kupferchlorid unter Rühren 24 Stunden auf 150° erhitzt. Das Zwischenprodukt scheidet sich hierbei kristallinisch ab. Es wird heiß abgesaugt, mit heißem Nitrobenzol, dann mit Alkohol und heißem Wasser ausgewaschen. Man erhält es so in Gestalt grünlichgelber, in organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslicher Kristalle, welche sich braun in konzentrierter Schwefelsäure und ebenso in 40proz. Oleum lösen. Beim Kochen mit Anilin, Chinolin u. dgl. geht es sehr leicht in den im Pat. 158 474 beschriebenen Farbstoff über (J. 1905, 157).

Verfahren zur Darstellung der Urethane von Nitroaminoanthrachinonen derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 167 410) besteht darin, daß man die Urethane der Aminoanthrachinone nitriert. — 20 k β Aminoanthrachinon, 200 k Nitrobenzol und 12 k Chlorkohlensäureäthylester werden etwa $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Man läßt nun erkalten, wobei das gebildete Urethan in goldgelben Blättchen auskristallisiert. Diese lösen sich in organischen Lösungsmitteln gelb, in konzentrierter Schwefelsäure gelb. Beim Erhitzen dieser Lösung wird das Urethan unter Kohlensäureentwickelung in β-Aminoanthrachinon übergeführt. — Ganz analog geht die Darstellung

der Urethane der α-Aminoanthrachinone vor sich. Die Produkte sind dem aus β-Aminoanthrachinon dargestellten Urethan sehr ähnlich. — In einer Lösung von 20 k des Urethans aus β-Aminoantrachinon in 200 k Schwefelsäure von 66° Bé. werden bei 5 bis 10° 25 *l* einer im Liter 200 g HNO_3 enthaltenden Nitriersäure eingetragen. Man läßt nun noch etwa 2 Stunden bei der gleichen Temperatur rühren und gießt dann in 15 hl Eiswasser, wobei sich das Nitrierungsprodukt in hellgelben Flocken abscheidet. Man filtriert und wäscht mit heißem Wasser neutral. Das so erhaltene Produkt ist ein Gemisch der Urethane des 1.2-Nitroamino- und des 3.2-Nitroaminoanthrachinons. Zur Gewinnung des 3-Nitro-2-aminoanthrachinonurethans kristallisiert man das Gemisch aus Nitrobenzol, wobei sich 3-Nitro-2-aminoanthrachinonurethan zuerst in Kristallen ausscheidet. Das 1-Nitro-2-aminoanthrachinonurethan bleibt bei der Kristallisation des Gemisches aus Eisessig in der Mutterlauge zurück und kann durch Verdünnen mit Wasser gefällt werden. Die Reinigung erfolgt durch mehrmaliges Umkristallisieren.

Verfahren zur Darstellung eines neuen Anthrachinonderivates der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 167461) besteht darin, daß man Erythrooxyanthrachinon mit Ätzkali oder einem Gemisch von Ätzkali und Ätznatron verschmilzt und aus den erhaltenen Schmelzprodukten das vorhandene Alizarin entfernt. 200 Teile Ätzkali werden mit 50 Teilen Wasser zum Schmelzen erhitzt, hierauf werden 30 Teile fein verteiltes Erythrooxyanthrachinon eingetragen und das Gemisch bei 200 bis 260° so lange verschmolzen, bis kein unverändertes Erythrooxyanthrachinon mehr nachweisbar ist. Man verdünnt dann die Schmelze mit 3000 Teilen Wasser, kocht bei Luftzutritt so lange, bis die vorhandene Leukoverbindung des gebildeten Alizarins zu diesem oxydiert ist, filtriert den wahrscheinlich als Kaliumverbindung abgeschiedenen neuen Körper ab und wäscht mit heißem Wasser aus, bis das Waschwasser farblos abläuft. Der Rückstand wird dann mit verdünnter Mineralsäure angeschlämmt, wieder filtriert und neutral gewaschen. Man erhält so den neuen Körper schon im Zustande großer Reinheit in Gestalt eines bräunlichgelben kristallinischen Pulvers. — Man kann den neuen Körper auch in der Weise isolieren, daß man die in Wasser gelöste Schmelze ansäuert und aus dem erhaltenen Niederschlag das Alizarin durch Extrahieren mit Alkohol, Eisessig, Aceton u. s. w. entfernt. — Ein Gemisch von 130 Teilen Ätzkali und 76 Teilen Ätznatron wird eben zum Schmelzen erhitzt und hierauf 30 Teile Erythrooxyanthrachinon eingetragen. Man erhitzt dann auf 230°, bis alles Erythrooxyanthrachinon verschwunden ist, und arbeitet die Schmelze, wie vorhin angegeben, auf. — Der neue Körper läßt sich den mannigfachsten Reaktionen (Sulfieren, Nitrieren, Hydroxylieren) unterwerfen und bildet somit ein wertvolles Ausgangsmaterial zur Darstellung neuer Farbstoffe.

Verfahren zur Darstellung von Oxyanthrachinonen durch Erhitzen von Anthrachinonsulfosäuren mit Erdalkalien unter Druck derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 170108) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Anthrachinon-1.5- oder 1.8-disulfosäure mit Erdalkalien oder mit Gemischen von Erdalkalien und Ätzalkalien erhitzt. 25 k anthrachinon-1.5-disulfosaures Natron werden mit 30 k Ätzkalk und 4 hl Wasser im Rührwerksautoklaven während 12 Stunden auf 180 bis 190° erhitzt. Die erkaltete Schmelze wird mit Salzsäure zersetzt, wobei sich das Anthrarufin in vorzüglicher Reinheit und Ausbeute abscheidet. — 40 k anthrachinon-1.8-disulfosaures Kalium werden mit 100 k kristallisiertem Barythydrat und 4 hl Wasser etwa 6 Stunden auf 190 bis 200° erhitzt. Beim Zersetzen der so erhaltenen Schmelze mit Salzsäure wird sehr reines Chrysazin abgeschieden. An Stelle der Erdalkalien allein kann man auch ein Gemisch von Erdalkalien mit Ätzalkalien verwenden. — Oder 50 k anthrachinon-1.5-disulfosaures Kalium werden mit 30 k gebranntem Kalk, 50 k Natronlauge von 27 Proz. NaOH-Gehalt und 750 *l* Wasser 10 Stunden auf 12 Atm. Druck erhitzt. Durch Zersetzen der Schmelze mit Salzsäure erhält man in guter Ausbeute sehr reines Anthrarufin.

Verfahren zur Darstellung von zur Überführung in p-Nitroderivate der α-Oxyanthrachinone geeigneten Nitrokörpern der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 170728) besteht darin, daß man die gemäß Pat. 158531 (J. 1905, 59) darstellbaren Aryläther der Oxyanthrachinone bez. deren Sulfosäuren mit Nitrierungsmitteln behandelt. — In eine Lösung von 20 k Anthrarufindiphenyläther in 250 k Schwefelsäuremonohydrat werden 40 bis 50 *l* Nitriersäure 1:1 bei 0 bis 5° eingetragen. Hierauf rührt man bei gewöhnlicher Temperatur so lange um, bis sich das Reaktionsprodukt vollständig abgeschieden hat. Man gießt in Wasser und kristallisiert nun das ausgeschiedene Rohprodukt nach dem Waschen und Trocknen aus Nitrobenzol um. Man erhält so feine graue Nadeln, die in Schwefelsäure sehr schwer löslich sind. In auf 200° erhitzter Borschwefelsäure löst sich das Produkt blauviolett und zeigt ein Spektrum ähnlich dem des Hexaoxyanthrachinons. Beim Behandeln mit Alkali erhält man p-Dinitroanthrarufin und 2.4-Dinitrophenol. — 80 k Chrysazindiphenyläther werden in 1100 k Schwefelsäure von 66° Bé. gelöst und bei 5 bis 10° mit 1 hl Salpetersäure von 42° Bé. nitriert. Man läßt alsdann bei 20 bis 25° durchrühren, bis die Nitroverbindung sich grob kristallinisch abgeschieden hat. Hierauf saugt man über Asbest ab, wäscht aus, trocknet und kristallisiert aus Nitrobenzol um. Beim Behandeln des Produktes mit Alkalien erhält man p-Dinitrochrysazin und 2.4-Dinitrophenol.

Verfahren zur Darstellung von Anthrachinonderivaten, welche den Charakter von Pyrazolabkömmlingen zeigen, derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 171293), besteht darin, daß man die nach dem Verfahren des Patentes 163447 (J. 1905, 160)

erhältlichen Hydrazinderivate der Einwirkung von Wärme bez. von wasserentziehenden oder kondensierend wirkenden Mitteln so lange aussetzt, bis keine Hydrazinreaktion mehr festgestellt werden kann. — 4 k salzsaures 1-Oxy-4-hydrazinanthrachinon werden mit 4 k salzsaurem Anilin und 120 k Anilin auf 170 bis 180° erhitzt, bis die anfänglich blaurote Lösung bräunlichgelb geworden ist. Beim Abkühlen scheidet sich eine lockere Anilinverbindung des gebildeten Pyrazols ab. — Oder salzsaures 1.5-Dihydrazinanthrachinon wird in so viel Wasser, event. unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, suspendiert, daß beim Erhitzen vollständige Lösung erfolgt. Diese Lösung kocht man am Rückflußkühler. Bald scheiden sich graphitglänzende Kristalle des durch einseitige Ringschließung gebildeten Pyrazols ab.

Verfahren zur Darstellung von Erythrooxyanthrachinon der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 172642) besteht darin, daß man Anthrachinon-α-monosulfosäure bez. deren Salze mit verdünnten Alkalien oder mit Erdalkalien bez. mit Gemischen von Alkalien erhitzt. — 25 k anthrachinon-α-monosulfosaures Kalium werden mit einer Lösung von 3 k festem Ätznatron in 8 hl Wasser im Rührwerksautoklaven 15 Stunden auf 150° erhitzt. Die auf 100° abgekühlte Schmelze wird dann siedend mit Schwefelsäure angesäuert, wobei sich das gebildete Erythrooxyanthrachinon ganz rein in Form hellgelber Nädelchen abscheidet, welche abfiltriert und gewaschen werden. — 100 k anthrachinon-α-monosulfosaures Kalium werden mit einer Lösung von 100 k festem Ätznatron in 7 hl Wasser im Rührwerksautoklaven 12 Stunden auf 145° erhitzt. Die auf 100° abgekühlte Schmelze wird dann siedend mit Schwefelsäure angesäuert und das abgeschiedene Erythrooxyanthrachinon abfiltriert und ausgewaschen. — 25 k anthrachinon-α-monosulfosaures Kalium werden mit 18 k Ätzkalk und 4 hl Wasser 3 bis 4 Stunden im Rührwerksautoklaven auf 190° erhitzt. Die alsdann mit Salzsäure zersetzte Schmelze liefert Erythrooxyanthrachinon in vorzüglicher Reinheit und quantitativer Ausbeute.

Verfahren zur Darstellung von 1.2.2'.1'-Anthracin derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 172684) besteht darin, daß man β-Anthramin mit Ätzalkalien auf höhere Temperatur erhitzt. — In einem mit Rührwerk versehenen Kessel wird unter Luftabschluß ein Gemenge von 5,6 k Ätzkali, 4 k Ätznatron und 1 k β-Anthramin 3 Stunden unter andauerndem kräftigen Rühren bei einer Temperatur von 220 bis 230° verschmolzen. Nach Beendigung der Operation schwimmt das gebildete Anthracin als dunkle Schicht auf dem Alkali und kann leicht abgehoben werden. Durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol erhält man es leicht rein.

Zur Herstellung eines Dianthrachinonimids lassen die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 174699) 1-Aminoanthrachion auf 2-Chloranthrachinon in Lösungs- bez. Suspensionsmitteln und in Gegenwart von Metallsalzen einwirken. — 2,4 k

2-Chloranthrachinon, 2,7 k 1-Aminoanthrachinon und 100 k Naphthalin werden unter Zusatz von 2,5 k wasserfreiem Natriumacetat und 0,5 k Kupferchlorid 15 Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten wird das Naphthalin durch Auskochen mit Toluol entfernt, wobei das Dianthrachinonylamin in schönen metallglänzenden Kriställchen zurückbleibt. Das Dianthrachinonylamin ist auf verschiedene Weise in Farbstoffe überführbar, z. B. erhält man daraus durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure (mit oder ohne Borsäurezusatz) bei 100 bis 130° einen ungebeizte Wolle in braunroten Tönen anfärbenden Farbstoff. (Vgl. J. 1905, 65.)

Verfahren zur Darstellung von 1-Aminoanthrachinon und dessen in der Aminogruppe substituierten Alkyl- oder Arylderivaten der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 175 024) besteht darin, daß man Anthrachinon-α-sulfosäure mit Ammoniak oder aliphatischen bez. aromatischen Aminen behandelt. — 10 k anthrachinon-α-monosulfosaures Kalium werden mit 100 k 20proz. wässerigem Ammoniak im Autoklaven während etwa 8 Stunden auf 180 bis 190° erhitzt. Nach dem Erkalten hat sich das gebildete 1-Aminoanthrachinon in schönen Kristallen unmittelbar rein abgeschieden und kann durch Auswaschen mit heißem Wasser von etwa unveränderter Anthrachinon-α-monosulfosäure getrennt werden. — 10 k anthrachinon-α-monosulfosaures Kalium werden mit 100 k 10proz. wässeriger Monomethylaminlösung während 4 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt. — Nach dem Erkalten hat sich das gebildete 1-Methylaminoanthrachinon in prachtvollen Kristallen ganz rein abgeschieden. — 40 k anthrachinon-α-monosulfosaures Kalium werden in einem emaillierten Rührwerksautoklaven mit 150 k p-Toluidin und 250 *l* Wasser während etwa 4 Stunden auf 180° erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch wird das überschüssige p-Toluidin mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Der unlösliche Rückstand wird mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, wobei ein Nebenprodukt mit gelber Farbe in Lösung geht. Der in Natronlauge unlösliche Anteil liefert beim Umkristallisieren aus Pyridin und Methylalkohol das bekannte 1-p-Tolylaminoanthrachinon (Pat. 115 048).

Zur Herstellung von Arylaminoanthrachinonen und deren Derivaten lassen dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 175 069) auf Aminoanthrachinone oder deren Derivate Halogenbenzole oder deren Derivate bei Gegenwart von Metallsalzen einwirken. — Es werden z. B. 100 k 1-Aminoanthrachinon in 100 k Nitrochlorbenzol gelöst und nach Zusatz von 0,5 k Kupferchlorid und 3 k wasserfreiem Natriumacetat auf 200° erhitzt, bis kein unverändertes 1-Aminoanthrachinon mehr nachzuweisen ist. Man treibt nun das überschüssige p-Nitrochlorbenzol mit Wasserdampf ab und kristallisiert den Rückstand aus Pyridin um. Ganz analog verläuft die Reaktion bei Anwendung von 2-Aminoanthrachinon. — 10 k 1-Amino-4-methylaminoanthrachinon, 100 k Chlorbenzol, 0,5 k Kupferchlorür und 5 k wasserfreies Natrium-

acetat werden im Druckgefäß so lange auf 180 bis 190° erhitzt, bis eine herausgenommene Probe sich grünlichblau in Pyridin löst. Man treibt nun das überschüssige Chlorbenzol mit Wasserdampf ab und kristallisiert den Rückstand aus Anilin oder Pyridin um. Das erhaltene Produkt ist 1-Methylamino-4-phenylaminoanthrachinon. — 10 k 1.4-Diaminoanthrachinon, 100 k 1.4-Dichlorbenzol, 0,5 k Kupferchlorid und 3 k wasserfreies Natriumacetat werden in geschlossenem Gefäß so lange auf 200 bis 210° erhitzt, bis die Schmelze nicht mehr grüner wird. Man treibt nun das überschüssige p-Dichlorbenzol mit Wasserdampf ab und kristallisiert den Rückstand um. Man erhält so ein Produkt, welches höchstwahrscheinlich durch Eintritt von 2 Mol. Dichlorbenzol in die Aminogruppen entstanden und als symmetrisches Dichlor-1.4-diphenylaminoanthrachinon aufzufassen ist.

Verfahren zur Darstellung von Monochlor-1-naphthol von Kalle & Cp. A.-G. (D. R. P. Nr. 167458) besteht darin, daß man auf die wässerigen Lösungen von 1-Naphtholalkalisalzen unterchlorigsaure Salze in etwa molekularem Verhältnis einwirken läßt und das Reaktionsprodukt hierauf ansäuert. — Es werden z. B. 144 g 1-Naphthol unter Zuhilfenahme von 120 g konzentrierter Natronlauge in 1 bis 1,5 *l* Wasser gelöst. Zu dieser Lösung läßt man bei etwa 0° eine Lösung (etwa 1 *l*) langsam zulaufen, welche neben überschüssiger Natronlauge 75 g Natriumhypochlorit enthält. Nach kurzem Rühren wird mit Essigsäure oder Salzsäure angesäuert. Das zunächst sich ölig abscheidende Monochlor-1-naphthol erstarrt nach einiger Zeit in nadeligen Kristallaggregaten und wird abfiltriert. Durch Destillation im Vakuum oder mit überhitztem Wasserdampf sowie durch Umkristallisieren aus Ligroin wird es rein erhalten. Es bildet weiße Kristallnadeln vom Smp. 64 bis 65°, die einen charakteristisch schwach stechenden Geruch besitzen und in Alkohol, Äther, Benzol außerordentlich leicht löslich sind. Mit Diazoverbindungen vereinigt sich das Monochlor-1-naphthol zu Azofarbstoffen und liefert mit Paradiaminen beim Zusammenoxydieren Indophenole.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 168824) wird das α-Naphthol durch das β-Naphthol ersetzt.

Verfahren zur Darstellung von p-Dioxydiphenyl-p-naphthylendiamin von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 168115) besteht darin, daß man unter Abänderung des Verfahrens nach Pat. 158077 (J. 1905, 146) das Erhitzen des 1.4-Naphthylendiamins mit dem p-Aminophenyl hier nur so lange fortsetzt, bis eine Probe der Schmelze sich in verdünnter Natronlauge mit blauer Farbe löst. — 23,1 k salzsaures Naphthylendiamin, 21,8 k p-Aminophenol und 10 *l* Wasser werden allmählich unter Umrühren auf 140° so lange erhitzt, bis eine Probe der Schmelze in Natronlauge klar löslich ist. Sobald dieser Punkt erreicht ist, zerkleinert man die Schmelze, kocht sie mit Wasser aus und löst sie hierauf in etwa 3 hl 50proz. Natronlauge, filtriert und fällt das Filtrat mit Salzsäure. Man kann aber auch in der Weise verfahren, daß

man 23,1 k salzsaures Naphthylendiamin und 21,8 k p-Aminophenol mit 80 k Anilin vermischt und 6 bis 8 Stunden auf 140 bis 150° erhitzt. Die dünnflüssig gewordene Schmelze wird hierauf mit der dem Anilin äquivalenten Menge Salzsäure versetzt, mit Wasser verdünnt und filtriert. In dem einen oder anderen Falle fällt das p-Dioxydiphenyl-p-naphthylendiamin in Form blauer Kristallnadeln aus, die behufs Reinigung nach dem Auswaschen mit Wasser in verdünnter Natronlauge gelöst und durch Salzsäure wieder ausgefällt werden. Man erhält das Produkt alsdann in Form blauer, glänzender Kristallnadeln, die in verdünnter Natronlauge leicht mit blauer Farbe löslich sind. In Wasser, ebenso auch in Äther und Benzol, ist die Verbindung unlöslich; in konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit blauer Farbe auf, als Farbstoff kommt sie nicht in Betracht. — Wird das p-Dioxydiphenyl-p-naphthylendiamin mit p-Aminophenol unter Zusatz eines Oxydationsmittels, z. B. Nitrosophenol, erhitzt, so geht es in das Trioxyphenylrosindulin über, wie es unmittelbar nach dem Verfahren des Hauptpatentes erhalten werden kann.

Verfahren zur Darstellung der Monoalphyl-α_1-Naphthylamin-α_4-sulfosäuren von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 170630) besteht darin, daß man das Gemisch der α_1-Naphthylamin-α_4-sulfosäure mit einem aromatischen Amin in verdünnter wässeriger Salzsäure löst und diese Lösung vorteilhaft unter Druck auf höhere Temperaturen erhitzt. 49,1 k α_1-Naphthylamin-α_4-sulfosäure (von 91 Proz.) werden in 4 hl kochendem Wasser suspendiert, mit 150 k p-Toluidin versetzt und durch Zusatz von etwa 100 k Salzsäure von 22° Bé. in Lösung gebracht. Diese Lösung erhitzt man 15 Stunden auf 150° im geschlossenen Gefäße. Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit etwa 60 k Soda alkalisch gemacht, mit 250 *l* Wasser verdünnt und das nicht in Reaktion getretene p-Toluidin durch Wasserdampf abdestilliert. Man filtriert hierauf und salzt aus dem Filtrate die entstandene α_1-p-Tolyl-Naphthylamin-α_4-sulfosäure aus. Es kann auch die unmittelbar erhaltene Lösung zur Farbstoffdarstellung verwendet werden. Anstatt im geschlossenen Gefäße auf 150° zu erhitzen, kann man auch unter Rückfluß kochen, doch erfordert diese Ausführungsform eine längere Zeitdauer. — 98,2 k der obigen α_1-Naphthylamin-α_4-sulfosäure werden in kochendem Wasser suspendiert, mit 270 k Anilin versetzt und durch Zusatz von 150 k Salzsäure von 22° Bé. in Lösung gebracht, hierauf in einem Autoklaven 20 Stunden auf 140° erhitzt. Die Aufarbeitung der Reaktionsmasse erfolgt dann weiter wie oben angegeben. — In ähnlicher Weise erfolgt die Ausführung des Verfahrens unter Verwendung von o-Toluidin oder Xylidin.

Verfahren zur Darstellung von 1.2-Diazooxydnaphthalinsulfosäuren von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 175593) besteht darin, daß man auf die neutralen Salze der 1.2-Aminonaphtholsulfosäuren Zinknitrit bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur einwirken läßt. — 29 k Zinkvitriol werden in 150 *l* Wasser gelöst und mit

12 k Natronlauge von 40° Bé. versetzt. Man gibt nun 48 k einer 50proz. 1.2-Aminonaphthol-4-sulfosäurepaste hinzu und rührt bis die Bildung des Zinksalzes beendet ist. Sodann läßt man eine konzentrierte Lösung von 7 k Nitrit einlaufen und rührt die Masse mehrere Stunden bei 25 bis 30°. Das Zinksalz der Diazooxydsulfosäure ist zum größten Teil abgeschieden. — 29 k Zinkvitriol werden in 150 *l* Wasser gelöst, mit 3 k Ammoniak versetzt und zu der Suspension von 48 k reiner 1.2-Aminonaphthol-4-sulfosäure, die mit etwas Wasser angeteigt wurde, hinzugefügt. Nachdem alles vermischt ist, läßt man die konzentrierte Lösung von 14 k Nitrit einlaufen und erwärmt nach einiger Zeit auf 25 bis 30°. Nach etwa 2 Stunden ist die Reaktion vollständig zu Ende geführt. Soll das Zinksalz der Diazooxydsulfosäure isoliert werden, so ist es vorteilhaft, das Reaktionsgemisch mit Essigsäure schwach sauer zu machen und hierauf zu filtrieren. Gegebenenfalls fügt man noch weiter etwas Kochsalz zur Reaktionsmasse. — 68,2 k saures Natronsalz der 1.2-Aminonaphthol-3.6-disulfosäure werden mit 180 *l* Wasser fein verrührt und mit etwas Sodalösung zur Entfernung anhaftender Mineralsäure versetzt. Man läßt nun bei etwa 15° eine in der Kälte bereitete Lösung von 13,8 k Natriumnitrit und 33 k Zinkvitriol in Wasser einlaufen. Dann läßt man noch einige Zeit rühren und macht alsdann mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Essigsäure schwach sauer. Im Falle, daß die Diazoverbindung in Form ihrer Zinkverbindung isoliert werden soll, wird nach dem Ansäuern mit Salz gesättigt und hierauf filtriert. — Zur Kombination mit den üblichen Farbstoffkomponenten ist das unmittelbar erhaltene Reaktionsprodukt verwendbar. Die Anwesenheit des Zinks ist der Farbstoffbildung durchaus nicht schädlich, man erhält Zinksalze der Farbstoffe, die entweder unmittelbar oder nach Überführung in die Farbsäuren verwendet werden können.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 178 936) ersetzt man das Zinknitrit durch Quecksilbernitrit bez. Natriumnitrit und äquivalente Mengen löslicher Quecksilbersalze.

Verfahren zur Überführung der 1-Diazo-2-oxynaphthalin-4-sulfosäure in ein höher sulfiertes Produkt von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 176 618) besteht darin, daß man auf die genannte Verbindung sulfierende Mittel bei mittlerer Temperatur einwirken läßt. Es werden z. B. 48 k 1.2-Aminonaphthol-4-sulfosäure mit wenig Wasser angerührt und mit einer konzentrierten Lösung von 28 k Zinkvitriol versetzt. Man läßt nun zu dem Gemisch rasch eine konzentrierte Lösung von 14 k Nitrit hinzulaufen und führt die Reaktion durch etwa zweistündiges Erwärmen auf 40 bis 50° zu Ende. Nachdem sich die Reaktionsmasse wieder abgekühlt hat, läßt man 50 k Essigsäure von 25 Proz. zulaufen, filtriert ab, wäscht und trocknet. 10 k der erhaltenen Diazooxydsulfosäure werden in 40 k Schwefelsäuremonohydrat gelöst und mit 10 k rauchender Schwefelsäure von 30 Proz. SO_3 versetzt. Man erwärmt nun so lange auf mittlere Temperatur (30 bis 50°), bis eine Probe der Sulfierungsmasse sich in Wasser klar löst. Die Sulfierungsmasse wird hierauf mit

Eiswasser verdünnt und die sulfierte Verbindung gegebenenfalls mit Kochsalz abgeschieden. Man erhält auf diese Weise einen hellgelben kristallinischen Niederschlag. — In dem Beispiel kann die rauchende Schwefelsäure durch eine konzentriertere oder verdünntere Säure ersetzt werden, wobei nur die Dauer des Sulfierungsprozesses beeinflußt wird. Nur wenn beträchtliche Mengen konzentrierter Sulfierungsmittel angewendet werden und die Temperatur wesentlich höher gesteigert wird, geht auch die Sulfierung weiter und man erhält alsdann eine so weit sulfierte Verbindung, daß sie sich durch Aussalzen nicht mehr abscheiden läßt.

Verfahren zur Darstellung von Nitroderivaten der aus 1.2- und 2.1-Aminonaphtholsulfosäuren erhältlichen Diazooxyde, wobei die gemäß dem Verfahren des Pat. 164665 (J. 1905, 76) zur Anwendung gelangende 1-Diazo-2-oxy-naphthalin-4-sulfosäure ausgenommen ist, von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 176619), besteht darin, daß man die Lösung oder Suspension von o-Diazooxynaphthalinsulfosäuren in Schwefelsäure mit Mischsäure oder Nitraten versetzt. Es werden z. B. 7,5 k des aus der 1.2-Aminonaphthol-6-sulfosäure erhaltenen Diazooxydes in 35 k Schwefelsäure von 66° Bé. bei etwa 10° eingetragen. Man kühlt nun etwas ab und läßt 5 k Mischsäure, enthaltend 1,69 k HNO_3, einlaufen, rührt einige Zeit und gießt alsdann auf 50 k Eis. Die Nitroverbindung scheidet sich hierbei, namentlich auf Zusatz von Chlorkalium, fast völlig ab, sie wird abfiltriert, gepreßt und getrocknet. — Soll die Nitroverbindung zur Darstellung von Farbstoffen verwendet werden, so kann der feuchte Preßkuchen nach dem Anrühren mit Wasser unmittelbar benutzt werden. — 55 k getrocknete, fein gepulverte Diazooxydsulfosäure, welche aus der 2-Amino-1-naphthol-5-sulfosäure erhalten worden ist, werden in 230 k Schwefelsäure von 66° Bé. gelöst. Man läßt hierauf bei etwa 5° 33 k Salpeterschwefelsäure, welche 33,18 Proz. HNO_3 enthält, zulaufen. Nachdem man die Reaktionsmasse noch etwa 5 Stunden unter Rühren bei etwa 5 bis 10° gehalten hat, gießt man auf 350 k Eiswasser und versetzt zur vollständigen Abscheidung der Nitroverbindung noch mit etwas Chlorkalium bez. Chlornatrium. Der abgeschiedene kristallinische Niederschlag wird filtriert, etwas nachgewaschen, gepreßt und getrocknet. Soll die Nitroverbindung zur Herstellung von Farbstoffen verwendet werden, so können zu diesem Zwecke die feuchten Preßkuchen in Anwendung kommen. — In ähnlicher Weise werden auch die aus den Aminonaphtholdisulfosäuren erhaltenen Diazooxyde nitriert. Die erhältlichen Nitroverbindungen sind in Wasser sehr leicht löslich, stimmen aber in ihren Eigenschaften mit den Nitroverbindungen der Diazooxydmonosulfosäuren überein. Die aus den Nitrodiazoverbindungen hergestellten Monoazofarbstoffe lassen sich durch die Einwirkung gelind wirkender alkalischer Reduktionsmittel in neue Farbstoffe überführen, in welchen die Nitrogruppe durch eine Aminogruppe ersetzt ist.

Verfahren zur Darstellung von 2-Naphthylamin-3.6.8-trisulfosäure von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 176621)

besteht darin, daß man 1-Nitronaphthalin-3.6.8-trisulfosäure mit Ammoniak auf Temperaturen über 100° erhitzt. — 24 k 1-nitro-3.6.8-naphthalintrisulfosaures Natrium werden mit 45 k konz. Ammoniak im Autoklaven etwa 3 Stunden auf 150 bis 160° und 5 Stunden auf 160 bis 170° erhitzt. Man läßt dann erkalten, wobei das Manometer des Autoklaven noch einen beträchtlich starken Druck anzeigt. Nach dem Öffnen des Druckgefäßes stellt die Reaktionsmasse eine mit Kristallen durchsetzte, braungelb gefärbte Flüssigkeit vor. Man destilliert nun das überschüssige Ammoniak ab und säuert den Destillationsrückstand mit verdünnter Schwefelsäure schwach an. Dabei scheidet sich die 2-Naphthylamin-3.6.8-trisulfosäure ab.

Verfahren zur Darstellung von p-Mono- und p-Dichloranthrarufin von Wedekind & Cp. (D. R. P. Nr. 167 743) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Chlor auf in siedender, verdünnter Schwefelsäure vom Siedepunkt 140° suspendiertes Anthrarufin einwirken läßt. 10 Teile Anthrarufin werden in 1000 Teilen Wasser und 1500 Teilen Schwefelsäure von 60° Bé. suspendiert, auf 140° erhitzt und nach und nach unter Rühren eine Lösung von 10 Teilen Kaliumchlorat mit 50 Teilen Kochsalz in 1000 Teilen Wasser gelöst zugegeben, wobei dafür Sorge zu tragen ist, daß die Temperatur auf etwa 140° erhalten bleibt. Das gebildete gelborange p-Monochloranthrarufin wird abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. — 10 Teile Anthrarufin werden in 1000 Teilen Wasser und 1500 Teilen Schwefelsäure von 60° Bé. suspendiert, auf 140° erhitzt und nach und nach unter Rühren eine Lösung von 20 Teilen Kaliumchlorat mit 70 Teilen Kochsalz in 1000 Teilen Wasser gelöst zugegeben, wobei die Temperatur stets auf etwa 140° erhalten bleiben soll. Das gebildete orange gefärbte p-Dichloranthrarufin wird abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet. Die Ausbeute ist quantitativ.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 172 300) werden 10 Teile Chrysazin in 1000 Teilen Wasser und 1000 Teilen Schwefelsäure 60 Bé. suspendiert, auf 125° erhitzt und nach und nach unter Rühren eine Lösung von 20 Teilen Natriumchlorat und 80 Teilen Kochsalz in 1000 Teilen Wasser gelöst zugegeben, wobei die Temperatur auf 125° erhalten werden soll. Das gebildete prachtvolle orangegefärbte p-Dichlorchrysazin wird abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet.

Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon-di- und -trisulfosäuren von Wedekind & Cp. (D. R. P. Nr. 170329) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die anthrachinon-α-monosulfosauren Salze mit rauchender Schwefelsäure in Abwesenheit von Quecksilber behandelt. 50 Teile anthrachinon-α-monosulfosaures Kali und 100 Teile rauchende Schwefelsäure von 40 Proz. freiem Anhydrid werden längere Zeit auf 160 bis 180° erhitzt. Die Masse ist nach dem Erkalten dünnflüssig. Nach dem Lösen in Wasser und Entfernen der überschüssigen Schwefelsäure mit Kalk werden die Kalksalze der

gebildeten Sulfosäuren zur Trockne gebracht und stellen so ein ziegelrotes Pulver dar.

Verfahren zur Darstellung von Bromderivaten der folgenden β-Hydroxylgruppen enthaltenden Oxyanthrachinone: 2-Monooxyanthrachinon, Anthraflavinsäure, Flavopurpurin und Isopurpurin von Wedekind & Cp. (D. R. P. Nr. 175 663) ist dadurch gekennzeichnet, daß man dieselben in angesäuerter wässeriger Suspension in der Kälte mit Brom behandelt. 22,4 Teile Mono-2-oxyanthrachinon werden in 2000 Teilen Wasser suspendiert, mit 24 Teilen Schwefelsäure 60° Bé. angesäuert und kalt mit 32 Teilen Brom versetzt. Nach einigem Rühren ist das flüssige Brom verschwunden. Die Reste freien Broms sind erst nach etwa 2 Stunden verbraucht. Das gebildete, hellgelbe Dibrom-2-oxyanthrachinon wird abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Man erhält 37,8 Teile Ausbeute. — 24 Teile Anthraflavinsäure werden in 2000 Teilen Wasser suspendiert, mit 24 Teilen Schwefelsäure 60° Bé. angesäuert und kalt mit 32 Teilen Brom wie oben behandelt. Die Bromabsorption ist in etwa 10 Minuten vollendet. Die gebildete gelbe Dibromanthraflavinsäure wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet. Erhalten 39,1 Teile Ausbeute.

Verfahren zur Darstellung von Chloradditionsprodukten der Anthraflavinsäure von Wedekind & Cp. (D. R. P. Nr. 179 916) ist dadurch gekennzeichnet, daß man wässerige Suspensionen der Anthraflavinsäure in Chlorcalcium- oder Chlormagnesiumlösung bei etwa 110° mit nascierendem Chlor behandelt. — 100 Teile Anthraflavinsäure in Pastenform werden in konzentrierter Chlorcalciumlösung suspendiert und unter Rühren mit einer Lösung von 200 Teilen Natriumchlorat in verdünnter Salzsäure (aus 2000 Teilen konzentrierter Salzsäure dargestellt) bei 110° chloriert. Die gebildete, schön gelbe derbe Substanz wird abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet. Die Chlorbestimmung gibt auf ein Hexachlordioxyantrachinon gut stimmende Zahlen. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Obwohl das Hexachloranthraflavin beim Umkristallisieren aus Eisessig starke Zersetzung unter teilweiser Verharzung erleidet, läßt es sich beim Erhitzen in Phenol oder Kresol unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in eine prachtvoll kristallisierende, bis jetzt unbekannte Trichloranthraflavinsäure überführen. Die Chloradditionsprodukte der Anthraflavinsäure sollen für pharmazeutische Zwecke und als Zwischenprodukte für die Darstellung von Farbstoffen dienen.

Verfahren zur Darstellung von Aminonaphtholen von F. Sachs (D. R. P. Nr. 173 522) besteht darin, daß man Naphtholsulfosäuren mit Natriumamid, zweckmäßig unter Zusatz von gegen Natriumamid möglichst indifferenten Stoffen, bei höherer Temperatur verschmilzt. Gut getrocknetes 2.7-naphtholsulfosaures Natrium wird mit Natriumamid ($1^1/_2$ bis 2 Teile) und Naphthalin verrieben und in ein Gefäß eingetragen, das auf 200 bis 230° erhitzt ist; unter Umrühren wird die Mischung 1 bis 2 Stunden auf dieser Temperatur erhalten und

dann in Wasser eingetragen. Nach dem Abtreiben des Naphthalins und Neutralisierung der Reaktionsmasse scheidet sich das in Wasser schwerlösliche 2.7-Aminonaphthol ab. — Aus 1.5-Naphtholsulfosäure erhält man beim Verschmelzen mit der $1^1/_2$- bis 2fachen Menge Natriumamid unter Naphthalin bei 230° 1.5-Aminonaphthol. Das Dibenzoylderivat schmilzt bei 273°.

Verfahren zur Darstellung von Amidoarylacidylamidonaphtholsulfosäuren der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel (D. R. P. Nr. 170045) besteht darin, daß die durch Einwirkung von Nitro- bez. Acetamidoarylsäurechloriden auf Amidonaphtholsulfosäuren erhältlichen Nitro- bez. Acetamidoarylacidylamidonaphtholsulfosäuren reduziert bez. mit Verseifungsmitteln behandelt werden. — 36 Teile 2.5.7-Amidonaphtholmonosulfosäure werden in 300 bis 400 Teilen Wasser und der zur Neutralisation notwendigen Menge Soda gelöst, mit 20 Teilen Natriumacetat versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur in einem mit gutem Rührwerk versehenen Kessel mit 30 bis 35 Teilen bez. mit so viel m-Nitrobenzoylchlorid behandelt, bis eine mit Salzsäure und Natriumnitrit versetzte Probe beim Alkalischmachen keine Farbenreaktion mehr zeigt. Die zum Teil kristallinisch ausgeschiedene Nitrobenzamidonaphtholsulfosäure 2.5.7 kann durch Ausfällen mittels Kochsalzlösung isoliert werden oder auch direkt zur Weiterverarbeitung gelangen. Zu diesem Zwecke werden 15 Teile Essigsäure und im Verlauf von mehreren Stunden 100 bis 200 Teile fein verteiltes Eisen unter Rühren und Erhitzen eingetragen, bis eine mit Soda neutralisierte Probe einen farblosen Auslauf zeigt. Dann wird die kochende Lösung mit Soda neutralisiert, vom Eisenschlamm abfiltriert und die Amidobenzamidonaphtholsulfosäure durch Zusatz von Salzsäure als weißer Niederschlag gefällt und durch Abfiltrieren isoliert. Mit salpetriger Säure liefert die neue Säure eine schwerlösliche gelbliche Diazoverbindung, welche beim Alkalischmachen einen roten, schwerlöslichen Farbstoff liefert. — Wird im obigen Beispiel das m-Nitrobenzoylchlorid durch o- oder p-Nitrobenzoylchlorid ersetzt, oder werden die Methyl-, Chlor- oder Alkyloxyderivate von Nitrobenzoylchlorid verwendet, so entstehen in gleicher Weise die entsprechenden Amido-, Methyl-, Chlor- und Alkyloxyarylamidonaphtholsulfosäuren. — An Stelle der Amidonaphtholsulfosäure 2.5.7 können andere Amidonaphtholsulfosäuren, insbesondere die Amidonaphtholsulfosäure 2.8.6 Verwendung finden. — Oder 36 Teile Amidonaphtholsulfosäuren 2.8.6 werden in neutraler, mit etwa 20 Teilen Natriumacetat versetzter wässeriger Lösung mit etwa 35 Teilen m-Nitrobenzolsulfochlorid am Rührwerk digeriert, bis die Reaktion auf Amidonaphtholsulfosäure vollkommen verschwunden ist. Dann werden 10 Teile Essigsäure und, nach und nach bei 80 bis 100°, 200 Teile Eisenpulver eingetragen, bis die Reduktion beendet ist. Man neutralisiert mit Soda und fällt aus dem Filtrat die neue Säure durch Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure aus oder verarbeitet die Säure nach der Titration mittels Diazo-

benzol in Lösung weiter. — Oder 100 Teile Amidonaphtholdisulfosäure 1.8.3.6 werden in 500 Teilen Wasser und der zur Neutralisation notwendigen Menge Soda gelöst, dann werden 200 Teile einer 20proz. Natriumacetatlösung hinzugesetzt und bei einer Temperatur von 30 bis 50° unter gutem Rühren etwa 70 Teile o-Nitrotoluol-p-sulfochlorid zugesetzt bez. so viel, bis eine mit Nitrit und Salzsäure versetzte Probe beim Alkalischmachen keine Farbstoffbildung mehr zeigt. Dann werden im Verlauf von etwa 10 Stunden etwa 30 Teile Essigsäure und 300 bis 400 Teile Gußspäne bei annähernd 100° eingetragen und gerührt, bis die Reaktion beendigt ist. Dann neutralisiert man mittels Soda und filtriert vom Eisenschlamm ab. Die Lösung enthält das Natronsalz der neuen Amidotolylsulfamidonaphtholdisulfosäure 1.8.3.6. Da die neue Säure sowohl als ihre Salze in Wasser sehr löslich sind, so wird die Lösung zweckmäßig nach Bestimmung des Gehaltes an reiner Säure mittels Diazobenzol direkt weiter verarbeitet. — Wird an Stelle von o-Nitrotoluol-p-sulfochlorid das isomere p-Nitrotoluol-o-sulfochlorid oder das Nitrobenzolsulfochlorid oder die Chlornitro- oder Alkyloxynitrobenzolsulfochloride (aus o-Nitroanisol mittels Chlorsulfonsäure leicht erhältlich) verwendet, so werden in gleicher Weise die entsprechenden Amido-, Amidochlor-, Alkyloxyarylsulfamidonaphtholsulfoderivate gewonnen. — Zur Gewinnung der Amidonitroarylcidylamidonaphtholderivate geht man von den Dinitroarylsäurechloriden oder von den Nitroacetylamidoarylsäurechloriden aus.

Verfahren zur Darstellung von 1-Diazo-2-oxy- und 2-Diazo-1-oxy-naphthalinsulfosäuren (bez. deren Anhydriden) der Anilinfarben- und Extrakt-Fabriken vorm. J. R. Geigy (D.R.P. Nr. 171 024) besteht darin, daß man auf 1-Amino-2-oxy- bez. 2-Amino-1-oxynaphthalinsulfosäuren oder deren saure Salze, bei Abwesenheit freier Mineralsäuren, Nitrite in Gegenwart von Kupfer- oder Eisensalzen einwirken läßt. Eine mit einigen Eisstücken gekühlte dünne Paste von 12 k 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure in 50 *l* Wasser wird mit der kalten konzentrierten Lösung von 1 k Kupfervitriol vermischt, worauf man sofort unter Rühren eine konzentrierte Lösung von 3,5 k Natriumnitrit in dünnem Strahle zufließen läßt. Entsprechend dem Nitritzufluß findet sofortige Diazotierung statt und erhält man zum Schlusse eine klare orangegelbe Lösung, die man zur Trennung von undiazotiert gebliebenen Partikelchen der Aminosäure filtriert. Auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure geht das Filtrat in einen dicken Brei der ausfallenden Diazoverbindung über, die man abfiltriert, mit verdünnter Salzsäure auswäscht, preßt und trocknet. 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfosäure bildet ein nicht explosives, graugelbliches kristallinisches Pulver, das sich in reinem Wasser ziemlich leicht mit schwach gelber Farbe löst, auf Zusatz von Salzsäure aber größtenteils wieder in Form feiner gelblicher Nädelchen ausfällt. Mit Resorcin in alkalischer Lösung kombiniert sie sich sofort zu einem schwarzvioletten Farbstoff. — Oder 12 k 1-Amino-2-naphthol-6-sulfosäure in 1 hl Wasser werden, mit einer

Lösung von 800 g Kupferchlorid vermischt, unter Eiskühlung durch allmählichen Zusatz von 3,5 k Natriumnitrit diazotiert. Die filtrierte Diazolösung wird mit reiner Salzsäure schwach angesäuert und mit Chlorbariumlösung vermischt, worauf das Bariumsalz der 1-Diazo-2-naphthol-6-sulfosäure als schwerer goldgelber, kristallinischer Niederschlag ausfällt, der abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen wird. — Oder 17 k des sauren Natriumsalzes der 1-Amino-2-naphthol-4-6-disulfosäure, mit 60 *l* Wasser zur dünnen Paste angerührt, werden nach Beifügung einer Lösung von 600 g Eisenchlorür und etwas Eis mit der Lösung von 3,5 k Natriumnitrit langsam vermischt. Die zum Schluß schwärzlichgelbe Lösung schlägt nach Ansäuern in Rotgelb um und verwandelt sich auf Zusatz einer Chlorbariumlösung in einen steifen Brei des in rötlich blaßgelben, glänzenden Kriställchen sich abscheidenden Bariumsalzes der 1-Diazo-2-naphthol-4-6-disulfosäure.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 172446) behandelt man an Stelle der dort verwendeten Aminooxynaphthalinsulfosäuren zur Darstellung von 1-Diazo-2-oxy- und 2-Diazo-1-oxynaphthalin (bez. deren Anhydriden) die entsprechenden o-Aminonaphthole mit Nitriten in Gegenwart von Kupfersalzen. 20 k salzsaures 1-Amino-2-naphthol, gelöst in 15 hl Wasser, läßt man unter Rühren langsam zu einer Lösung von 8 k Natriumnitrit und 5 k Kupfervitriol in 5 hl Wasser fließen. Die graugelbe Trübung verschwindet fortwährend rasch wieder und man erhält zum Schluß eine klare gelbe Lösung, die von einigen ausgeschiedenen harzigen Flocken abfiltriert wird. Aus dem Filtrat scheidet sich auf Zusatz von Kochsalz das Naphthalin-1.2-diazooxyd zuerst in öligen Tröpfchen aus, die sich aber bald in gelbe Kriställchen verwandeln, welche man abfiltriert, mit Salzwasser auswäscht und in feuchtem Zustande zur Darstellung von Azofarbstoffen benutzt, da ein Trocknen des Diazokörpers in größerer Menge wegen Explosionsgefahr ausgeschlossen ist. Statt den Diazokörper in fester Form abzuscheiden, kann man die Lösung auch unmittelbar benutzen, nachdem man sie mit überschüssiger Soda versetzt und vom Kupfercarbonat abfiltriert hat. — 20 k salzsaures 2-Amino-1-naphthol, gelöst in 15 hl Wasser, werden wie im vorstehenden Beispiel mit einer Lösung von 8 k Natriumnitrit und 5 k Kupfervitriol in 5 hl Wasser unter Rühren vermischt. Beim Zusammentreffen der Flüssigkeiten tritt fortwährend eine rasch verschwindende, schwärzliche Fällung ein und der entstehende Diazokörper fängt nach kurzer Zeit an, sich in gelblichgrünen Kriställchen auszuscheiden. Zum Schluß wird unter fortdauerndem Rühren das Ganze auf 80° erwärmt, wobei der Niederschlag wieder in Lösung geht und sodann filtriert. Das Filtrat, rasch abgekühlt, scheidet das Naphthalin-2.1-diazooxyd in gelben Kriställchen aus, die man abfiltriert und mit Salzwasser auswäscht. — Diese Diazooxyde, die Verwendung zur Darstellung von Oxyazofarbstoffen finden sollen, sind ungemein lichtempfindlich und werden schon durch diffuses Licht stark gebräunt.

Verfahren zur Darstellung von Arylanthranilsäuren von I. Goldberg und F. Ullmann (D. R. P. Nr. 173523) besteht darin, daß man Anthranilsäure auf Brombenzol oder dessen p-substituierten Derivate, sowie auf α-Bromnaphthalin bei Gegenwart von Kupfer oder dessen Verbindungen einwirken läßt. 2 Teile Anthranilsäure, 2 Teile Kaliumcarbonat, 4 Teile Brombenzol und 5 bis 6 Teile Amylalkohol werden unter Zusatz einer geringen Menge Cuprochlorid zum Sieden erhitzt. Die Masse färbt sich schwach bläulich; nach zweistündigem Erhitzen werden die flüchtigen Bestandteile mit Dampf abgeblasen und aus der heißen, filtrierten Lösung die Phenylanthranilsäure mit Salzsäure gefällt. Die so gewonnene Phenylanthranilsäure ist völlig rein, schmilzt bei 184° und ist identisch mit der nach anderen Methoden gewonnenen Substanz.

Heilmittel [1].

Entwickelung von gasförmigem Formaldehyd. Während nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 177053) Paraform sich durch Wasserstoffsuperoxyd unter Bildung von Ameisensäure oxydiert, wird dieses durch Einwirkung alkalisch reagierender Metallsuperoxyde in gasförmigen Formaldehyd übergeführt. Diese Reaktion tritt beim Natriumsuperoxyd so intensiv ein, daß ein Gemisch der beiden Bestandteile bereits durch Einwirkung der Luftfeuchtigkeit sich bald unter explosionsartigen Erscheinungen und lebhafter Formaldehydgasentwickelung entzündet. Mildert man jedoch die Einwirkung des Natriumsuperoxydes durch zweckentsprechende Verdünnung, beispielsweise durch Mischen mit Potasche oder Soda in Pulverform, so verläuft die Reaktion bedeutend langsamer und tritt überhaupt erst bei Anwesenheit einer genügenden Wassermenge ein. Noch besser haben sich zu diesem Zwecke minder reaktionsfähige Superoxyde, namentlich das Bariumsuperoxyd, bewährt, mit Hilfe dessen sich ein Gemisch darstellen läßt, welches je nach der Menge der anwesenden Feuchtigkeit geringe oder größere Mengen Formaldehyd abspaltet. Die besten Resultate hat eine Mischung ergeben, welche auf $2^1/_2$ Teile Bariumsuperoxyd 1 Teil Paraform enthält. Versetzt man 25 g dieser Mischung mit 15 bis 20 cc Wasser, so tritt nach einigen Augenblicken eine Gasentwickelung ein, welche unter stärkerer Wärmeentwickelung sich steigert, und nach kurzer Zeit entweichen dem Gemische unter heftigem Aufbrausen Ströme von Formaldehyd und Wasserdampf, welche sich zu einer Desinfektion geschlossener Räume eignen. Aus einem Gemisch von 3 Teilen Strontiumsuperoxyd, 1 Teil Paraform und 20 Teilen Wasser kann eine regelmäßige, andauernde Entwickelung von Formaldehyd er-

---

1) Die Angaben über Herstellung und Verwendung von Heilmitteln mehren sich derartig, daß hier nur die D. R. P. für Fabrikbetrieb angegeben werden können.

halten werden, wobei nur eine geringe Erwärmung der Flüssigkeit zu beobachten ist. Die Wassermenge kann auch wesentlich erhöht werden. An Stelle von Paraform können auch die anderen polymerisierten Formaldehyde, wie z. B. Trioxymethylen u. s. w., Anwendung finden.

Dieses Formaldehyddesinfektionsverfahren, Autanverfahren genannt, beschreibt A. Eichengrün (Z. angew. 1906, 1412).

Zur Darstellung von Kondensationsprodukten einer aromatischen Oxycarbonsäure mit Formaldehyd und Harnstoff oder mit Formaldehyd und Urethanen werden nach A. Voswinkel (D. R. P. Nr. 171 788) 37,6 Teile Gallussäure und 6 Teile Harnstoff in 300 Teilen 70proz. Spiritus gelöst. Hierzu gibt man 30 Teile 40proz. Formaldehyd und 150 Teile 25proz. Salzsäure. Nach Verlauf von 10 Stunden ist das Ganze zu einem Brei von feinen Nädelchen erstarrt. Da das Produkt in geringer Menge in Alkohol löslich ist, so verdünnt man zunächst mit 500 Teilen Wasser und läßt noch einige Zeit stehen. Durch Waschen in der Filterpresse wird das Produkt von der Säure befreit, getrocknet und gepulvert.

Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Stärke und der Cellulose mit Formaldehyd von E. R. L. Blumer (D. R. P. Nr. 179 590) ist dadurch gekennzeichnet, daß man zur unmittelbaren Gewinnung von Formaldehydverbindungen der Stärke und Cellulose in fester Form auf Stärke, Cellulose, stärkehaltige und cellulosehaltige Körper Formaldehyd bei Gegenwart derart verdünnter wässeriger Alkalien, daß diese eine lösende Wirkung nicht ausüben, bei gewöhnlicher Temperatur einwirken läßt und nach beendigter Einwirkung die Alkalien und den überschüssigen Formaldehyd, gegebenenfalls nach erfolgter Neutralisierung, durch Waschen mit Wasser entfernt. — 100 k gewöhnliche Kartoffelstärke werden in 100 bis 150 k Natronlauge von 2° Bé. unter beständigem Umrühren eingetragen und zu der so gebildeten Stärkemilch so viel Formaldehyd, beispielsweise eine 25proz. Lösung, zugegeben, daß die Flüssigkeit deutlich nach Formaldehyd riecht. Die Stärke wird durch fortwährendes Rühren am Absetzen verhindert. Nach einigen Stunden wird die Flüssigkeit, am besten mit einer flüchtigen organischen Säure, wie Ameisensäure oder Essigsäure, neutralisiert, die Stärke in einer Filterpresse filtriert, mit Wasser in der letzteren vollständig ausgewaschen und die Formalinstärke bei 50 bis 60° getrocknet.

Verfahren zur Darstellung einer festen Modifikation des Chlorals aus Chloralhydrat oder Chloralalkoholat durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure von S. Gärtner (D. R. P. Nr. 170 534) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Einwirkung der Schwefelsäure unterbricht, sobald das in Wasser lösliche feste Chloral entstanden ist, indem man das Reaktionsprodukt nacheinander mit verdünnten Säuren und Wasser behandelt. — Chloralhydrat übergießt man mit etwa der Hälfte seines Gewichtes konzentrierter

Schwefelsäure und läßt stehen, bis sich über der Schwefelsäure eine weiße teigartige Masse gebildet hat, was mehrere Stunden in Anspruch nimmt. Darauf läßt man die Schwefelsäure ablaufen und trägt die breiige weiche Masse in kleinen Portionen in gut gekühlte verdünnte Salz- oder Schwefelsäure ein. Das hart gewordene Produkt saugt man von der Flüssigkeit ab, wäscht mit wenig kaltem Wasser die Säure fort und trocknet im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure. — An Stelle von Chloralhydrat kann auch Chloralalkoholat verwendet werden. — Das Produkt zeichnet sich vor dem Chloralhydrat bez. Chloralalkoholat dadurch aus, daß es bei der Verwendung als Hypnotikum und Anästhetikum in Substanz eingegeben werden kann.

Verfahren zur Herstellung von trockenen Präparaten für Chloroformerzeugung von O. Liebreich (D. R. P. Nr. 176063) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Chloralhydrat mit wasserfreien kohlensauren Alkalien oder mit alkalischen Erden (einschließlich Magnesia) mischt und zur Verlangsamung der Gasentbindung und bequemerer Verwahrung in Stücke preßt. Die Umsetzung bei der Entbindung von Chloroform aus den Mischungen von Chloralhydrat und Ätzkalk, sowie diejenige für Chloralhydrat und kohlensaures Natron ist aus den nachstehenden Gleichungen ersichtlich

$$2\,CCl_3.CH(OH)_2 + CaO = 2\,CHCl_3 + (HCOO)_2Ca + H_2O.$$
$$CCl_3.CH(OH)_2 + Na_2CO_3 = CHCl_3 + (HCOO)Na + NaHCO_3.$$

Verfahren zur Darstellung von p-Dialkylaminobenzhydrylaminen von E. Merck (D. R. P. Nr. 167053) besteht darin, daß man stickstoffhaltige Derivate der p-Dialkylaminobenzophenone der Zusammensetzung

$$C_6H_5.\overset{(1)}{C}O.C_6H_4.\overset{(4)}{N}(Alkyl)_2,$$

insbesondere deren Oxime und Hydrazone, in schwach saurer, neutraler oder alkalischer Lösung mit den üblichen Reduktionsmitteln oder auf elektrolytischem Wege reduziert. — In die siedende Lösung von 1 k p-Dimethylaminobenzophenonoxim in 10 *l* Äthylalkohol trägt man 1250 g Natrium möglichst rasch ein und erhitzt die Flüssigkeit unter Rückflußkühlung bis zur vollständigen Auflösung des Metalles, welches nach $^1/_2$ Stunde durch Hinzufügen von weiteren 5 *l* Alkohol beschleunigt wird. Man destilliert dann den Alkohol zum großen Teil mit Wasserdampf ab oder gießt die Lösung sofort in Wasser ein, wodurch das Reaktionsprodukt quantitativ gefällt wird. Zur Reinigung führt man die Base entweder durch Auflösen in verdünntem Alkohol und Fällen mit ätherischer Salzsäure in ihr Chlorhydrat über, oder man befreit sie von den geringen Anteilen noch beigemengten Oxims durch Auflösen in 20proz. Essigsäure und Extrahieren dieser Lösung mit Äther, wodurch ihr nur unverändert gebliebenes Ausgangsmaterial entzogen wird. — 480 g p-Diäthylaminobenzophenonphenylhydrazon werden in 20 *l* Alkohol gelöst. Anfangs unter Kühlung mit Wasser, dann unter Erwärmen auf 50 bis 60° trägt man 13 k 3proz. Natriumamalgams in

kleinen Portionen ein und läßt zugleich 1 k Eisessig langsam zutropfen, so daß die Reaktion der Flüssigkeit andauernd sauer bleibt. Sobald das Amalgam verbraucht ist, läßt man das Quecksilber ab und verdampft den Alkohol zum größten Teile. Die rückständige Masse wird in verdünnter Essigsäure gelöst und dieser Lösung etwas unverändertes Hydrazon durch Ausschütteln mit Äther entzogen. Dann macht man die Flüssigkeit alkalisch und extrahiert sie mit Äther, welcher das Benzhydrylamin sowie daneben gebildetes Anilin aufnimmt. Die Trennung dieser beiden Basen erfolgt schließlich durch Fällen des Reaktionsproduktes aus konzentrierter Ätherlösung durch Gasolin. — In dem Kathodenraum einer elektrolytischen Zelle wird eine Lösung von 8 k konzentrierter Schwefelsäure, 7 k Wasser und 1,5 k des p-Dimethylaminobenzophenonoxims an einer geeigneten Kathode, z. B. einer solchen aus Blei von einer wirksamen Fläche von 50 qd, mit einem Strom von 225 Amp. reduziert. Nach vollendeter Reduktion wird aus der schwefelsauren Lösung das entstandene p-Dimethylaminobenzhydrylamin ebenso wie in den beiden ersten Beispielen isoliert. Die angegebenen Zahlen für Stromdichte und Zusammensetzung lassen sich variieren; ebensogut können auch höhere wie niedrigere Stromdichten und stärkere oder schwächere Säurekonzentrationen verwendet werden, auch läßt sich die Schwefelsäure durch andere Säuren ersetzen. Wendet man mehr Oxim an, als in der vorhandenen Säuremenge löslich ist, so empfiehlt es sich, die Kathodenlösung durchzurühren.

Verfahren zur Darstellung von Dialkylaminobenzhydrylaminen von E. Merck (D. R. P. Nr. 167462) besteht darin, daß man die Dialkylaminobenzhydrole bez. ihre Äther oder Halogenwasserstoffsäureester mit Ammoniak erhitzt. 500 g Dimethylaminobenzhydrol oder Dimethylaminobenzhydroläthyläther werden mit 250 g flüssigem Ammoniak im Autoklaven 6 Stunden lang auf 200° erhitzt. Dann läßt man das Ammoniak ausströmen und reinigt das Produkt, dem eine erhebliche Menge von Hydrol beigemengt ist, zweckmäßig durch Extraktion mit kaltem Gasolin (1 k), welches das Hydrol auflöst und das Benzhydrylamin rein zurückläßt. — 1 k Diäthylaminodiphenylbrommethan (durch Einwirkung von Eisessig-Bromwasserstoffsäure auf das Hydrol in sirupöser Form erhalten) wird mit 5 k einer 20proz. Lösung von Ammoniak in Holzgeist 5 Stunden lang im Autoklaven auf 150° erhitzt. Vom ausgeschiedenen Bromammonium wird die Flüssigkeit abfiltriert und dann aus ihr das Reaktionsprodukt durch Zufügen von 10 k Ligroin ausgefällt.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 167463) läßt man an Stelle von Ammoniak Phthalimidkalium auf das Halogenwasserstoffsäureester der p-Dialkylaminobenzhydrole einwirken und spaltet aus dem entstandenen Zwischenprodukt den Säurerest ab. 580 g Dimethylaminodiphenylbrommethan werden mit 370 g Phthalimidkalium innig vermengt und dann im Ölbade ungefähr 3 Stunden lang bis auf etwa 180° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die rohe Schmelze pulverisiert und behufs Ab-

spaltung der Phthalsäure mit konzentriertem wässerig-alkoholischem Ammoniak im Autoklaven 4 Stunden auf 140° erhitzt. Darauf dampft man zur Trockene, extrahiert das Dimethylaminobenzhydrylamin mit mit siedendem Benzol und befreit es von beigemengtem, wasserunlöslichen Dimethylaminodiphenylbrommethan durch Umwandlung in das lösliche Chlorhydrat.

Zur Darstellung von Halogenalkylen neben aromatischen Nitrilen oder Imidchloriden oder daraus durch Einwirkung von Wasser entstehenden Acylverbindungen primärer Amine erhitzt E. Merck (D. R. P. Nr. 168 728) an Stelle von aromatischen Acylverbindungen sekundärer cyclischer Basen die aromatischen Acylverbindungen sekundärer Amine, deren organische Radikale nicht aufeinander verbunden sind, mit Phosphorpentahalogeniden (vgl. J. 1905, 84). — Dimethylbenzamid $(CH_3)_2N . COC_6H_5$ beginnt bei 110° mit Phosphorpentachlorid stürmisch zu reagieren, nachdem schon etwas früher eine schwache Reaktion eingesetzt hat. Die Masse kommt ins Schäumen und es bildet sich Phosphoroxychlorid, welches zu sieden beginnt. Schon bei dieser Temperatur findet ein Zerfall des primär entstandenen Amidchlorides $C_6H_5CCl_2 . N(CH_3)_2$ statt. Um diesen aber vollständig herbeizuführen, erwärmt man noch 2 Stunden auf 115 bis 120°. Dabei entweicht mit grün gesäumter Flamme brennendes Chlormethyl und das Reaktionsprodukt stellt zum Schlusse wesentlich ein Gemenge von Phosphoroxychlorid und Methylbenzimidchlorid $(C_6H_5.CCl:N.CH_3)$ dar. Unterwirft man es der Destillation im Vakuum, so geht zuerst Phosphoroxychlorid und dann unter einem Druck von 10 mm bei etwa 80 bis 105° das Imidchlorid über. Dieses liefert mit Wasser Monomethylbenzamid. Die reine Verbindung schmilzt bei 75°. Sie ist in verdünnten Säuren und in Wasser leicht löslich, unlöslich in Alkalien und läßt sich im Vakuum leicht destillieren. Ihr Siedepunkt liegt unter 11 mm Druck bei 167°. Die Ausbeute beträgt 70 bis 75 Proz. der Theorie. — Ein vollständiger Zerfall des Dimethylbenzamidchlorides unter Bildung von Benzonitril läßt sich leicht erzielen, wenn man etwa 6 Stunden lang im auf 170 bis 180° erhitzten Ölbade erwärmt. Die auf Eis gegossene, mit Natronlauge neutralisierte Reaktionsmasse gibt beim Behandeln mit Wasserdampf reines Benzonitril. Im Rückstande befindet sich eine nicht unbeträchtliche Menge Kyaphenin vom Schmelzpunkt 234°, welches sich bekanntermaßen leicht aus Benzonitril bildet. Die Ausbeute an diesen beiden Körpern zusammen beträgt etwa 80 Proz. der Theorie. — Auf gleiche Weise erhält man aus dem Diäthylbenzamid das Äthylbenzamid vom Schmelzpunkte 62 bis 63° neben Äthylchlorid. Die Ausbeute an primärem Amid ist ungefähr 75 bis 80 Proz. der berechneten Menge. Das Dimethyl-α-naphthoesäureamid erhält man leicht, wenn man α-Naphthoesäurechlorid in der Kälte mit einer alkalischen Lösung von Dimethylamin schüttelt. Man nimmt das ölige Reaktionsprodukt in Äther auf, trocknet mit Potasche, verdunstet den Äther und destilliert im Vakuum. Das Amid geht unter 15 mm

Druck bei 207 bis 208° als farbloses, geruchloses, sehr dickflüssiges Öl über, welches allmählich zu Kristallen erstarrt, die bei 62° schmelzen. — Mischt man es mit Phosphorpentachlorid (1 Mol.) und erwärmt im Ölbade, so beginnt bei etwa 120° eine schwache Reaktion, die erst gegen 150° energisch wird. Die Masse schäumt auf, das Phosphorpentachlorid löst sich auf, es entweicht Chlormethyl, und das gebildete Phosphoroxychlorid kommt ins Sieden. Man erwärmt noch einige Stunden auf 180 bis 190° und läßt erkalten. Das gelbbraune Öl wird mit Eiswasser versetzt und die Flüssigkeit mit Kalilauge neutralisiert, wobei sich ein krümeliger, grauer, auf dem Wasserbade zu einem Öle schmelzender Körper absetzt. Wird nunmehr mit Wasserdampf destilliert, so verflüchtigt sich der Körper vollständig als farbloses Öl, welches in der Vorlage zu einer weißen Kristallmasse erstarrt. Es zeigt den Schmelzpunkt (37°) und den Siedepunkt (296°) von α-Naphthoesäurenitril. Die Ausbeute kommt der theoretischen sehr nahe.

Zur Darstellung von am Kohlenstoff dialkylierten 2.4-Diimino-6-oxypyrimidinen aus dialkylierten Cyanessigestern und Guanidin läßt E. Merck (D. R. P. Nr. 168405) die beiden Komponenten ohne Zusatz eines Kondensationsmittels aufeinander einwirken. (Vgl. J. 1905, 87.) 3 k Diäthylcyanessigsäureäthylester werden mit einer Lösung von 1,2 k Guanidin in 10 *l* Alkohol (oder 2,5 k Guanidinrhodanat und der zur Bindung der Säure genau nötigen Menge Natriumalkoholat in 14 *l* Alkohol) 5 Stunden auf 103 bis 108° erhitzt. Schon in der Wärme scheidet sich reichlich Diäthyl-2.4-diimino-6-oxypyrimidin in harten Kristallen ab. — Durch Erhitzen mit Säuren kann aus diesem Rohprodukt quantitativ 5-Diäthyl-2.4.6-trioxypyrimidin (Diäthylbarbitursäure) gewonnen werden, welche schon ohne besondere Reinigung den richtigen Schmelzpunkt zeigt. — 3 k Dipropylcyanessigester vom Siedepunkt 235 bis 239° werden mit 2,250 k Guanidinrhodanat (1¹/₄ Mol.) und 440 g Natrium (1¹/₄ Mol.) in 12 *l* Alkohol zur Bindung der Rhodanwasserstoffsäure 5 Stunden auf 103 bis 108° erhitzt. Es scheidet sich reichlich 5-Dipropyl-2.4-diimino-6-oxypyrimidin aus. Dieses gibt mit verdünnter Säure erhitzt Dipropylbarbitursäure vom Schmelzpunkt 145° (korr.), die also identisch mit der auf anderem Wege erhaltenen Säure ist. — 3 k Dimethylcyanessigester (1 Mol.) werden mit 3,150 k Guanidinrhodanat (1¹/₄ Mol.) und 617 g Natrium (1¹/₄ Mol.) in 8 *l* Alkohol gelöst, 5 Stunden auf 105 bis 106° erhitzt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in prismatischen Kristallen ab, welche bei etwa 278° unter Aufschäumen schmelzen. Dieses Produkt wird durch dreistündiges Erhitzen mit 50proz. Schwefelsäure in Dimethylbarbitursäure übergeführt. Diese schmilzt bei 279°. — Oder 1,1 k salzsaures Guanidin (1¹/₄ Mol.), gelöst in 2 *l* Alkohol, werden mit einer Lösung von 290 g Natrium (1¹/₄ Mol.) in 6 *l* Alkohol vermischt, das Chlornatrium abfiltriert und die Lösung des freien Guanidins mit 1,41 k Dimethylcyanessigester (1 Mol.) 4 Stunden auf 105° erhitzt. Die Aufarbeitung geschieht alsdann wie

unter a) angegeben ist. Es wird dieselbe reine Dimethylbarbitursäure erhalten.

Zur Darstellung cyclischer Harnstoffe (Pyrimidine) wird nach E. Merck (D. R. R. Nr. 170 555) der Harnstoff oder seine Homologen durch Acylharnstoffe oder deren Homologen ersetzt, wobei der Ringschluß unter gleichzeitiger Abspaltung der Acylreste eintritt. (J. 1905, 87.) 10,2 Teile Acetylharnstoff werden mit 8 Teilen fein gepulvertem Natriumamid innig gemischt und mit 20 Teilen Xylol übergossen. Unter sorgfältiger Kühlung setzt man sodann 11,3 Teile Cyanessigester zu. Nachdem die anfangs durch Kühlung zu mäßigende Reaktion nachgelassen hat, wird langsam auf etwa 120 bis 150° im Ölbade erhitzt. Nach etwa 5 bis 6 Stunden wird die Schmelze vorsichtig mit Wasser aufgenommen, das Xylol in geeigneter Weise entfernt und das 4-Amino-2.6-dioxypyrimidin aus der Lösung seines Natronsalzes durch Essigsäure gefällt. — 11,6 Teile Acetylmethylharnstoff werden mit 8 Teilen Natriumamid und 11,3 Teilen Cyanessigester in Reaktion gebracht. Die entstandene Reaktionsmasse enthält das Natriumsalz des 3-Methyl-4-amino-2.6-dioxypyrimidins, aus welchem die freie Verbindung in bekannter Weise isoliert wird. — 10,2 Teile Acetylharnstoff mit 4 Teilen Natriumamid gut gemischt werden mit 20 Teilen trockenen Xylols übergossen. Man kühlt sehr gut und setzt vorsichtig 11,3 Teile Cyanessigester hinzu. Nachdem die anfangs heftige Reaktion nachgelassen hat, erhitzt man langsam im Ölbade auf 120 bis 150°. Nach 5 bis 6 Stunden ist die Reaktion vollendet. Man nimmt die Schmelze vorsichtig mit Wasser auf, entfernt das Xylol auf geeignete Weise und fällt schließlich das 4-Amino-2.6-dioxypyrimidin durch Essigsäure aus der Lösung seines Natronsalzes.

Zur Darstellung von Pyrimidinderivaten ändert E. Merck (D. R. P. Nr. 170 586) das Verfahren des Pat. 158 591 (J. 1905, 85) dahin, daß man an Stelle von Dicyandiamid hier Guanylharnstoff mit Malonester, Malonylhaloid, Cyanessigester oder Malonitril oder den Monoalkylderivaten dieser Körper bei Gegenwart alkalischer Mittel kondensiert. 20 Teile salzsaurer Guanylharnstoff werden mit 4,6 Teilen Natrium, gelöst in 100 Teilen Alkohol, $^1/_2$ Stunde geschüttelt und das Filtrat vom Kochsalz mit 12 Teilen Cyanessigester 4 Stunden auf 105 bis 108° erhitzt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit verdünnter Natronlauge gelöst und mit Essigsäure gefällt. Das Kondensationsprodukt fällt gelb aus und wird erst nach längerem Stehen filtrierbar; es löst sich in Alkalien und starken Säuren, sowie in heißem Wasser. Es kristallisiert schwierig und färbt sich beim Aufbewahren leicht braun, liefert keinen charakteristisch gefärbten Nitrosokörper und zersetzt sich allmählich bei hoher Temperatur. — 20 Teile salzsaurer Guanylharnstoff werden mit einer Lösung von 6,9 Teilen Natrium in 180 Teilen Alkohol geschüttelt, vom Kochsalz abfiltriert und das Filtrat mit 18,8 Teilen Monoäthylmalonester 4 Stunden auf 105 bis 108° erhitzt. Das abgeschiedene Salz wird abgesaugt, in Wasser gelöst, mit Salzsäure ge-

fällt, der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Kondensationsprodukt löst sich leicht in Alkalien und Ammoniak, auch in heißem Wasser ist es löslich; unlöslich ist es in Alkohol und Äther und zersetzt sich allmählich oberhalb 300°.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 175 795) erfolgt die Einwirkung bei höherer Temperatur. Zu einer Lösung von 46 Teilen Natrium in 1000 Teilen Alkohol gibt man 85 Teile feingepulvertes Dicyandiamid und 216 Teile Diäthylmalonsäureäthylester und erhitzt das Gemisch 8 Stunden im geschlossenen Gefäß auf 120°. Nach dem Erkalten löst man den Rückstand in Wasser und fällt das 2-Cyanimino-4.6-dioxy-5-diäthylpyrimidin mit Salzsäure aus. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser schmilzt die Verbindung bei 242°. In ganz analoger Weise arbeitet man bei Anwendung von anderen dialkylierten Malonestern, wobei Produkte von ähnlichen Eigenschaften entstehen. — Anstatt der alkoholischen Lösung von Alkalialkoholaten kann man auch andere alkalische Kondensationsmittel, wie z. B. freie Alkalimetalle, Natriumamid oder alkoholfreie Alkalialkoholate anwenden.

Zur Darstellung cyclischer Harnstoffe (Pyrimidine) ändert E. Merck (D. R. P. Nr. 170 657) das Verfahren des Pat. 165 562 (J. 1905, 88) dahin, daß der Harnstoff oder seine Homologen hier durch Acylharnstoffe oder deren Homologen ersetzt wird, wobei der Ringschluß unter gleichzeitiger Abspaltung der Acylreste eintritt. Es werden z. B. 74 Teile Acetylharnstoff mit einer absolut alkoholischen Lösung, enthaltend 46 Teile Natrium und 113 Teile Cyanessigester, 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Sodann wird der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Durch sorgfältigen Zusatz von Mineralsäuren wird aus der Lösung 4-Amino-2.6-dioxypyrimidin gefällt. In dem Filtrat hiervon läßt sich der abgespaltene Acetylrest als essigsaures Natrium nachweisen. — 116 Teile Acetylmethylharnstoff werden in der oben beschriebenen Weise mit 113 Teilen Cyanessigester und 46 Teilen Natrium in absolut alkoholischer Lösung in Reaktion gebracht. Nach mehrstündigem Erhitzen auf etwa 70 bis 80° erstarrt die Flüssigkeit zu einem dicken Brei, bestehend in der Hauptsache aus dem Natronsalz des 3-Methyl-4-amino-2.6-dioxypyrimidins. Dieses wird in üblicher Weise auf die freie Base verarbeitet. — 19 Teile symmetrischer Benzoyläthylharnstoff werden mit 20 Teilen Xylol und 4,6 Teilen fein verteiltem metallischen Natrium, sowie 11,3 Teilen Cyanessigester versetzt. Das Natrium geht allmählich in Lösung, und die Reaktion wird gegen das Ende durch Erwärmen unterstützt. Nachdem alles Natrium verschwunden ist, wird sorgfältig in Wasser oder verdünntem Alkohol aufgenommen, das Xylol entfernt und das gebildete Äthyl-4-amino-2.6-dioxypyrimidin durch Essigsäure gefällt. — Man kocht eine absolut alkoholische Lösung von 23 Teilen Natrium mit 74 Teilen Acetylharnstoff und 113 Teilen Cyanessigester während 5 Stunden am Rückflußkühler. Nach beendigter Reaktion

destilliert man den Alkohol ab und nimmt den Rückstand mit Wasser auf. Die so entstandene Lösung des Natronsalzes wird mit verdünnter Essigsäure angesäuert und so das 4-Amino-2.6-dioxypyrimidin gefällt.

Zur Darstellung von Dialkyliminobarbitursäuren ändert E. Merck (D.R.P. Nr. 172980) das Verfahren des Pat. 156384 (J. 1904, 96) dahin, daß man Acylharnstoffe mit Dialkylcyanessigestern in Gegenwart von Metallalkoholaten kondensiert, event. unter Ersatz der Metallalkoholate durch die Metalle selbst oder deren Amide. 10 k Acetylharnstoff werden mit einer absolut alkoholischen Lösung, enthaltend 4,6 k Natrium und 17 k Diäthylcyanessigester, mehrere Stunden zum Sieden erhitzt. Im Verlauf der Einwirkung scheidet sich das Natriumsalz des 4-Imino-5-diäthyl-2.6-dioxypyrimidins ab, welches sich gemäß der Gleichung

$$\begin{array}{lllllll} \overset{CO.CH_3}{\diagup} & & & & & & \\ NH & COOC_2H_5 & & N.Na & — & CO & \\ | & | & & | & & | & \\ CO + & C<^{C_2H_5}_{C_2H_5} & + NaOC_2H_5 = & CO & & C<^{C_2H_5}_{C_2H_5} & + CH_3COOC_2H_5 + C_2H_5 \\ | & | & & | & & | & \\ NH_2 & CN & & NH & — & C:NH & \end{array}$$

gebildet hat. Nach dem Erkalten wird es abgesaugt und nach dem Wiederauflösen in Wasser aus ihm durch Ansäuern die freie 4-Imino-5-diäthylbarbitursäure abgeschieden. — Zu einem innigen Gemisch von 10 k trockenem Acetylharnstoff mit 20 k Natriumamid werden 20 k Xylol zugegossen und die Masse langsam mit 22 k Dipropylcyanessigester versetzt. Am Anfang ist es ratsam, die Reaktion durch Kühlen zu mäßigen, später wird sie durch mäßiges Erwärmen, das zuletzt bis auf 120° gesteigert wird, zu Ende geführt. Nach dem Abdestillieren oder anderweitigen Entfernen des Xylols löst man die blasige, hellgelbe Schmelze in Wasser und fällt aus dieser Lösung des Natriumsalzes die 4-Imino-5-dipropylbarbitursäure durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure.

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren von E. Merck (D. R. P. Nr. 174178) besteht darin, daß man Dialkylmalonursäureamide mit konzentrierten Säuren erhitzt. — Erhitzt man z. B. Diäthylmalonursäureamid mit der zwei- bis fünffachen Menge konzentrierter Schwefelsäure mehrere Stunden auf ungefähr 100 bis 110° und gießt dann die erkaltete Lösung auf Eis, so scheidet sich Diäthylbarbitursäure aus. Von etwa noch vorhandenem Ausgangsmaterial und nebenbei entstandener Diäthylmalonursäure kann diese durch verdünnte Natronlauge oder Ammoniakflüssigkeit leicht getrennt werden. Aus der alkalischen Lösung wird er durch Neutralisation mit Essigsäure oder durch Verdunsten des Ammoniaks wieder gefällt. Selbstverständlich braucht das bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Diäthylcyanacetylharnstoff gebildete Diäthylmalonursäureamid nicht erst abgeschieden und rein dargestellt zu werden; es genügt viel-

mehr, wenn man das aus Cyandiäthylacetylharnstoff bei kurzer Einwirkung von Säuren entstehende Rohprodukt, welches im wesentlichen aus Diäthylmalonursäureamid besteht, längere Zeit mit den Säuren erhitzt. — Erhitzt man Diäthylmalonursäureamid mit 5 Teilen konzentrierter Salzsäure im geschlossenen Gefäß mehrere Stunden auf 120° und verdampft dann zur Trockne, so erhält man neben Diäthylmalonursäure Diäthylmalonylharnstoff.

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren von E. Merck (D. R. P. Nr. 177 694) besteht darin, daß man Dialkylmalonylhaloide mit Allophansäureestern erhitzt. — 13,2 g frisch getrockneter Allophansäureäthylester werden mit 20 g Diäthylmalonylchlorid verrieben und 4 bis 5 Stunden auf etwa 115 bis 120° erhitzt, wobei sich lebhaft Salzsäure, Chloräthyl und Kohlensäure entwickelt. Man nimmt alsdann das Reaktionsprodukt in Wasser auf, neutralisiert mit Ammoniak und schüttelt die gebildete Diäthylbarbitursäure mit Äther aus. Nach Abdestillieren des Äthers wird die Diäthylbarbitursäure aus Wasser umkristallisiert. In gleicher Weise gewinnt man die homologen Barbitursäuren, z. B. die Dipropylbarbitursäure.

Das Verfahren zur Darstellung von Cumarincarbonsäureamiden von E. Merck (D. R. P. Nr. 172 724) besteht in dem Erhitzen von Salicylaldehyd mit Malonamid oder dessen n-Substitutionsprodukten. — 24,5 Teile Salicylaldehyd werden unter gutem Rühren mit 20,4 Teilen Malonamid erhitzt. Die Masse färbt sich gelb und unter Aufblähen entweichen Ammoniak und Wasser, worauf die Schmelze erstarrt. Sie wird aus Eisessig umkristallisiert und bildet dann lange, weiße, verfilzte Nadeln vom Smp. 268 bis 269°, welche löslich sind in verdünntem Alkohol', Methylalkohol, Essigäther, sehr leicht löslich in heißem Eisessig, in anderen üblichen Lösungsmitteln sich aber schwer oder gar nicht lösen. Durch die Analyse und Überführung in Cumarincarbonsäuse ergibt sich, daß das Cumarincarbonsäureamid vorliegt. — 24,5 Teile Salicylaldehyd werden mit 50,8 Teilen Malonanilid etwa ½ Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Die Schmelze färbt sich dunkelrot und es spaltet sich Anilin und Wasser ab. Beim Erkalten erstarrt die Masse; nach dem Umkristallisieren erhält man Cumarincarbonsäureanilid in langen gelben Nadeln vom Smp. 250°. — 12,6 Teile Salicylaldehyd werden zu 13 Teilen symm. Malondimethylamid (Ber. 17, 134) hinzugegeben und mit 25 Teilen Alkohol verrührt; alsdann wird der Alkohol abdestilliert und etwa ¾ Stunden am Rückflußkühler erhitzt, wobei zuerst Abspaltung von Methylamin und dann von Wasser stattfindet. Hierbei färbt sich die Reaktionsmasse erst gelb, dann tief dunkelrot und erstarrt beim Abkühlen. Das so erhaltene Cumarincarbonsäuremethylamid wird aus Alkohol umkristallisiert und mit Wasser gewaschen.

Die Herstellung von Derivaten des Berberins geschieht nach E. Merck (D. R. P. Nr. 179 212) durch Behandlung der

Salze desselben mit magnesiummetall-organischen Verbindungen. — Um eine möglichst gute Umsetzung des Alkaloides zu bewirken, wird mit einem Überschuß der metallorganischen Verbindung gearbeitet. Zur Bereitung derselben werden 2 Teile Magnesium mit 10 Teilen Benzylchlorid, verdünnt mit etwa 75 Teilen abs. Äther, zur Lösung gebracht und zu 15 Teilen Berberinchlorhydrat (in abs. Äther suspendiert) zugegeben. Die eintretende Reaktion wird durch kurzes Digerieren zu Ende geführt, worauf das Reaktionsgemisch erst mit Wasser und dann mit verdünnter HCl versetzt wird. Die wässerigsalzsaure Lösung enthält die neue Base in Form des chlorwasserstoffsauren Salzes und wird vom Äther getrennt. Durch Übersättigen mit Ammoniak fällt die freie Benzylbase aus, welche zum Zwecke der Reinigung in Alkohol und Eisessig in der Wärme gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von konz. Ammoniak in Form kleiner rhombischer Blättchen vom Schmelzpunkt 161 bis 162° erhalten werden kann.

Verfahren zur Darstellung von Barbitursäure und deren C-Alkylderivaten der Chemischen Fabrik auf Aktien (vorm. Schering) (D. R. P. Nr. 171 294) besteht darin, daß man Malonaminsäureester bez. deren Alkylsubstitutionsprodukte in Gegenwart von alkalischen Kondensationsmitteln mit Urethanen kondensiert. — Zu einer Lösung von 230 oder 460 g Natrium in etwa 600 bis 700 g absolutem Alkohol werden 1300 g Malonaminsäureäthylester und 900 g Urethan zugesetzt. Dann wird auf dem Wasserbade mehrere Stunden erwärmt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wird das Reaktionsprodukt mit der nötigen Menge Salz- oder Essigsäure neutralisiert. Die auskristallisierende Barbitursäure wird auf die übliche Weise gereinigt. — In der gleichen Weise werden Mono- und Dialkylbarbitursäuren erhalten, wenn man von den entsprechenden Mono- und Dialkylmalonaminsäureestern ausgeht. — Die Kondensation kann nicht allein mit Metallalkoholaten, sondern auch mit anderen geeigneten Kondensationsmitteln, z. B. Natriumamid, Alkalimetallen u. dgl., bewirkt werden.

Verfahren zur Darstellung von 5-Mono- und Dialkyl-2-imino-4.6-dioxypyrimidinen derselben Chemischen Fabrik auf Aktien (D. R. P. Nr. 174 940) besteht darin, daß man 2-Imino-4.6-dioxypyrimidin (Malonylguanidin) mit Alkylierungsmitteln behandelt. — 1 k 2-Imino-4.6-dioxypyrimidin wird in so viel verdünnter Kalilauge gelöst, daß 1 Mol. KOH auf 1 Mol. des Pyrimidinderivates kommt, und mit 1,2 k Jodäthyl auf 100° erhitzt. Zweckmäßig setzt man so viel Alkohol hinzu, daß gleich im Anfange eine klare Lösung entsteht. Das ausgeschiedene 5-Monoäthyl-2-imino-4.6-dioxypyrimidin ist schwer löslich in Wasser und Alkohol und zeigt keinen bestimmten Schmelzpunkt. Es enthält 2 Mol. Kristallwasser und kann weiter alkyliert werden. — Zur Darstellung von 5-Diäthyl-2-imino-4.6-dioxypyrimidin löst man 1 k 5-Monoäthyl-2-imino-4.6-dioxypyrimidin in 6,9 *l* Normalkalilauge und erhitzt unter gutem Schütteln mit der gleichen Menge Jodäthyl, indem man etwas Alkohol zusetzt.

Das Reaktionsprodukt scheidet sich in fester Form aus und wird durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Essigsäure gereinigt. — Zur Darstellung anderer Alkylderivate verfährt man in analoger Weise. Die Alkylierung kann auch mit anderen Alkylierungsmitteln bewirkt werden, wie z. B. mit Dialkylsulfat oder alkylschwefelsauren Salzen. — Man kann auch in einer Operation vom nicht alkylierten Pyrimidinderivat zu 5-Dialkyl-2-imino-4.6-dioxypyrimidinen gelangen, wenn man das Ausgangsprodukt mit 2 Mol. Jodalkyl behandelt, doch sind hierbei die Ausbeuten geringer als bei der stufenweisen Alkylierung. — Die 5-Mono- und Dialkyl-2-imino-4.6-dioxypyrimidine sind wertvolle Ausgangsprodukte für die Darstellung der Dialkylbarbitursäuren, die als gute Hypnotica erkannt worden sind.

Verfahren zur Darstellung von Benzoylalkylaminoäthanolen der Chemischen Fabrik auf Aktien (vorm. Schering) (D. R. P. Nr. 175080) ist dadurch gekennzeichnet, daß man entweder die freien Alkylaminoäthanole oder ihre Salze mit Benzoylierungsmitteln behandelt. — Zur Darstellung von Benzoyl-Diäthylaminoäthanol: $C_6H_5.CO.O.CH_2.CH_2.N.(C_2H_5)_2$ werden 2,5 k Diäthylaminoäthanol (Ber. deutsch. 14, 1878) in 1 k Wasser gelöst und unter Erwärmung allmählich mit 7,5 k Benzoesäureanhydrid versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert, die abgeschiedene Benzoesäure durch Abfiltrieren und Ausäthern entfernt und die Base durch Soda in Freiheit gesetzt. Das salzsaure Salz bildet, aus Alkoholäther umkristallisiert, lange schöne Nadeln vom Schmp. 124 bis 125°, die sich sehr leicht in Wasser lösen, nämlich im Verhältnis von 1:0,4 bei 15°. Es ist also wesentlich leichter löslich als die salzsauren Salze der bisher bekannten, durch Synthese erhaltenen Lokalanästhetica (Holocain, Eucain, Acoin, Anästhesin, Orthoform u. s. w.), wodurch die Verwendung konzentrierterer Lösungen ermöglicht wird. Die Verbindung zeichnet sich ebenso wie die übrigen Benzoylalkylaminoäthanole gegenüber den in den C. R. 138, 766 beschriebenen Verbindungen, z. B. dem Stovain (Benzoyläthyldimethylaminodimethylcarbinolchlorhydrat) durch Ungiftigkeit aus. Es konnten Kaninchen 0,5 g Benzoyl-Diäthylaminoäthanolchlorhydrat auf 1 k Körpergewicht subcutan injiziert werden, ohne daß toxische Erscheinungen auftraten, während nach E. Foisy (D. Medizinalztg. 1904, 1013) das Stovain bereits in Dosen von 0,15 bis 0,2 g für 1 k Tier tötlich wirkt. — Für Benzoyl-Monomethylaminoäthanol werden 3 k Methylaminoäthanol (Ber. 31, 1069) mit 2 k Wasser und 12 k Benzoesäureanhydrid 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Zusatz von verdünnter Salzsäure wird das Reaktionsprodukt von Benzoesäure befreit, dann alkalisch gemacht und mit Essigester ausgeschüttelt. Der Essigester des Destillationsrückstandes wird mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt und in die etwa fünffache Menge Äther gegossen. Aus der zuerst entstehenden Emulsion scheidet sich nach einiger Zeit das salzsaure Salz des Benzoylmethylaminoäthanols in

großen glänzenden Blättchen vom Schmp. 108 bis 109° ab. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Äther unlöslich. Die Base ist ein dickflüssiges Öl.

Verfahren zur Darstellung von Dialkylbarbitursäuren durch Kondensation von Dialkylmalonamiden mit Kohlensäurediarylestern oder Alkylkohlensäurearylestern von A. Einhorn (D. R. P. Nr. 168 553) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Kondensation durch Erhitzen ohne Gegenwart eines Kondensationsmittels bewirkt. — Es werden z. B. 5 g Diäthylmalonamid mit 20 g Phenylcarbonat auf 200 bis 220° erhitzt, so daß das entstehende Phenol zugleich mit Phenylcarbonat abdestilliert. Nach 18stündigem Erhitzen wird der Rückstand mit verdünnter Natronlauge behandelt, ungelöstes Phenylcarbonat abfiltriert, und aus der Lösung kann nun die Diäthylbarbitursäure in bekannter Weisung abgeschieden werden. Man erhält 3,5 g Diäthylbarbitursäure. — 1 g Diäthylmalonamid und 4 g p-Kresylcarbonat werden in gleicher Weise 16 Stunden auf 210 bis 220° erhitzt. Bei der Aufarbeitung wie im vorstehenden Beispiel erhält man 0,53 g Diäthylbarbitursäure.

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren von A. Einhorn (D. R. P. Nr. 172 404) besteht darin, daß man die Dialkylthiobarbitursäuren anstatt mit Mineralsäuren (J. 1905, 103) mit organischen Säuren oder sauren Salzen, wie Bisulfit, erhitzt. — 1 Teil Diäthylthiobarbitursäure wird mit 20 Teilen 50proz. Essigsäure 3 Tage auf 115° erhitzt. Durch Abdestillieren der Essigsäure und Kristallisation kann man dann die gebildete Diäthylbarbitursäure isolieren. — 2 Teile Diäthylthiobarbitursäure werden mit einer Lösung von 4 Teilen Natriumbisulfit und 16 Teilen Wasser 20 Stunden in verschlossenem Gefäß auf 115° erhitzt. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene Diäthylbarbitursäure wird durch Kristallisation rein gewonnen. — In entsprechender Weise verfährt man unter Anwendung anderer Dialkylthiobarbitursäuren und anderer organischer Säuren.

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren von W. Traube (D. R. P. Nr. 171 992) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Dialkylmalonyldiurethane mit Metallalkoholaten in Gegenwart oder bei Abwesenheit von Alkohol erhitzt. — Es werden z. B. 2,3 bis 6,9 Teile Natrium in absolutem Alkohol gelöst, zur Lösung 30 Teile Diäthylmalonyldiurethan gefügt und das Gemisch 1 bis 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Flüssigkeit, in der ein Niederschlag entstanden ist, wird angesäuert und der Alkohol durch Erwärmen im luftverdünnten Raum entfernt. Die entstandene Diäthylbarbitursäure scheidet sich hierbei meist noch verunreinigt durch ölige Nebenprodukte in farblosen Kristallen ab, die nach dem Umkristallisieren bei 191° schmelzen. — Zerlegt man den Niederschlag für sich mit Säuren, so erhält man den größten Teil der entstandenen Diäthylbarbitursäure sofort in reinem Zustand. Zur Lösung des Natriums kann an Stelle des Äthylalkohols jeder andere Alkohol verwendet werden. Auch kann der

Alkohol durch ein indifferentes Lösungsmittel, wie Äther oder Benzol, verdünnt werden. — Es ist zur Darstellung der Diäthylbarbitursäure nicht nötig, reines Diäthylmalonyldiurethan anzuwenden; es können hierfür sowie bei den weiterhin beschriebenen Versuchen zur Darstellung von Dialkylbarbitursäuren auch die Rohprodukte Verwendung finden, welche man direkt beim Erhitzen von Dialkylmalonylchloriden mit Urethanen erhält.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 172 885) kann man Dialkylbarbitursäuren auch erhalten, wenn man die Dialkylmalonyldiurethane mit alkoholischen oder wässerigen Alkalien oder mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure erhitzt. — 30 Teile Diäthylmalonyldiurethan werden 1 bis 2 Stunden am Rückflußkühler mit Alkohol gekocht, der 4 bis 8 Teile Natriumhydroxyd oder die entsprechende Menge Kaliumhydroxyd enthält. Die Flüssigkeit wird darauf mit verdünnter Mineralsäure angesäuert und der Alkohol verjagt, worauf sich Diäthylbarbitursäure abscheidet. Nach einmaligem Umkristallisieren zeigt sie den Schmelzpunkt 191°. Der Versuch gelingt auch, wenn man statt des alkoholischen Alkalis wässeriges Alkali anwendet, doch sind die Ausbeuten dann geringer. — 1 Teil Diäthylmalonyldiurethan wird mit der gleichen oder mehrfachen Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure vermischt und zu dem Gemisch 1 bis 3 Teile kristallisierte rauchende Schwefelsäure gefügt, wobei gelinde Erwärmung und Gasentwickelung eintritt. Man erhitzt das Gemenge noch einige Zeit auf etwa 100° und gießt es sodann in ein Gemisch von Eis und Wasser. Die bei der Reaktion entstandene Diäthylbarbitursäure scheidet sich alsbald kristallinisch ab.

Zur Herstellung von Dialkylbarbitursäuren kann man nach W. Traube (D. R. P. Nr. 172 886) Dialkylmalonyldiurethan mit Ammoniak oder mit organischen Basen behandeln. 1 Teil Dipropylmalonyldiurethan wird mit etwa der 5- bis 10fachen Menge alkoholischen Ammoniaks auf 80 bis 100° erhitzt, der Alkohol zum größten Teil verdampft und der Rückstand mit Säure aufgenommen. Die sich darauf abscheidende Dipropylbarbitursäure wird in üblicher Weise gereinigt. — Es ist zur Darstellung der Dialkylbarbitursäuren nicht nötig, die Dialkylmalonyldiurethane in reinem Zustande darzustellen. Es können hierfür auch unmittelbar die Rohprodukte Verwendung finden, welche man beim Erhitzen von Dialkylmalonylchloriden mit Urethanen erhält.

Verfahren zur Darstellung von Diurethanderivaten dialkylierter Malonsäuren von W. Traube (D. R. P. Nr. 179 946) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Dialkylmalonsäurechloride mit einem Urethan auf mehr als 100° erhitzt. Man erhitzt z. B. ein Gemisch von 200 Teilen (1 Mol. Gew.) Diäthylmalonylchlorid mit 180 bis 220 Teilen (2 bis 3 Mol. Gew.) Urethan auf eine zwischen 110 und 160° liegende Temperatur, bis die Entwickelung der Salzsäuredämpfe nahezu beendet ist. Aus dem Rückstande gewinnt man das Diäthylmalonyldiurethan durch Abgießen von den festen Nebenprodukten. Zur Reinigung löst man die Verbindung in Äther, schüttelt die ätherische

Lösung wiederholt mit Wasser aus und verdunstet sodann nach dem Trocknen den Äther. Man kann auch das Urethanderivat in Natronlauge lösen und nachdem es durch Zusatz von Säure wieder abgeschieden ist, mit Äther aufnehmen und nach dem Trocknen den Äther verdunsten. Die Verbindung ist nach der Formel $C_{13}H_{22}N_2O_6$ zusammengesetzt.

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren von O. Wolfes (D. R. P. Nr. 175 592) besteht darin, daß man CC-Dialkyl-mono-, -di- und -triiminobarbitursäuren oder deren in der 2-Iminogruppe durch Cyan bez. Alkyl substituierte Derivate mit Alkylnitriten behandelt. — 10 Teile 5-Diäthyl-2-imino-4.6-dioxypyrimidin werden mit 30 Teilen absolutem Äthylalkohol verrührt und darnach mit 20 Teilen Amylnitrit etwa 12 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. — Nach Verdampfen des Alkohols und des überschüssigen Amylnitrites auf dem Wasserbade wird der Rückstand mit Wasser ausgekocht. Beim Erkalten der wässerigen Lösung scheidet sich die Diäthylbarbitursäure ab und wird nach nachmaliger Kristallisation aus Wasser vollständig rein erhalten. — Ersetzt man 5-Diäthyl-2-imino-4.6-dioxypyrimidin durch das 5-Diäthyl-4-imino-2.6-dioxypyrimidin, so erhält man ebenfalls Diäthylbarbitursäure.

Verfahren zur Darstellung von 1-Alkyl-3-methyl-4-amino-2.6-dioxypyrimidinen von M. Conrad (D. R. P. Nr. 177 768) besteht darin, daß man die Alkalisalze des 3-Methyl-4-amino-2.6-dioxypyrimidins mit Halogenalkylen oder Dialkylsulfaten behandelt. Das bei 203° schmelzende 3-Methyl-4-amino-2.6-dioxypyrimidin wird in der zur Bildung des Natriumsalzes nötigen Menge verdünnter Natronlauge gelöst und die Lösung mit der äquimolekularen Menge Dimethylsulfat geschüttelt. Die Reaktion vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 3 bis 5 Stunden, entsprechend rascher beim Erwärmen. Das sich ausscheidende 1.3-Dimethyl-4-amino-2.6-dioxypyrimidin schmilzt nach dem Umlösen aus heißem Wasser bei 285°. — 5,6 Teile 3-Methyl-4-amino-2.6-dioxypyrimidin werden in 11 Teilen 16proz. Natronlauge gelöst und mit 20 Teilen Alkohol und 8 Teilen Jodäthyl im Wasserbade etwa 2 Stunden erwärmt. Die Lösung scheidet nach dem Einengen und Ansäuern mit Essigsäure das 1-Äthyl-3-methyl-4-amino-2.6-dioxypyrimidin ab.

Verfahren zur Darstellung der CC-Diäthylbarbitursäure der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 167 332) besteht darin, daß man Phosgen auf Diäthylmalonamid bei einer über 100° liegenden Temperatur einwirken läßt. — Diäthylmalonamid wird mit überschüssigem Phosgen in geschlossenem Gefäß mehrere Stunden auf 150° erhitzt. Darnach werden das Phosgen und die Salzsäure durch Abdunsten entfernt, wobei das entstandene sehr leicht flüchtige Nitril mit übergeht; der Rückstand wird aus Wasser umkristallisiert und liefert so Kristalle der reinen Diäthylbarbitursäure vom Schmelzpunkt 191°. Von dem nicht in Nitril übergehenden Teile des Amids werden 30 bis 40 Proz. in das Harnstoffderivat übergeführt.

Zur Darstellung von Dialkylbarbitursäuren aus Dialkylmalondiamiden und neutralen Kohlensäureestern werden von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 168406) die Alkalialkoholate nach Pat. 163136 (J. 1905, 96) durch die Alkalimetalle oder deren Amide ersetzt. — In eine Mischung von 15 Teilen Diäthylcarbonat und 16 Teilen Diäthylmalonyldiamid werden 4,6 Teile Natrium nach und nach eingetragen. Man erhitzt darauf die so erhaltene Mischung im Ölbade auf 90 bis 100°. Nachdem die hierbei eintretende heftige Reaktion nachgelassen hat, erwärmt man noch einige Zeit auf 140°. Das so erhaltene braun gefärbte Reaktionsprodukt wird in Wasser gelöst und aus dieser Lösung die Diäthylbarbitursäure durch Ansäuern abgeschieden. Durch Umkristallisieren aus Wasser wird sie in reinem Zustande mit den bekannten Eigenschaften erhalten. — Eine Mischung von 22 Teilen Diphenylcarbonat, 19 Teilen Dipropylmalonyldiamid und 100 Teilen Natriumamid wird etwa 3 bis 4 Stunden lang im Ölbade auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in Wasser gelöst und aus dieser Lösung die Dipropylbarbitursäure durch Ansäuern abgeschieden und dann durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt. — In analoger Weise erhält man die anderen Dialkylbarbitursäuren.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 168407) läßt man die halbseitig veresterten, durch Einwirkung von Alkalialkoholat auf Schwefelkohlenstoff oder Kohlenstoffoxysulfid entstehenden Derivate der Thiokohlensäure bez. Kohlensäure, oder Schwefelkohlenstoff bez. Kohlenstoffoxysulfid in Gegenwart von Alkalialkoholaten auf Dialkylmalondiamide einwirken. 16 g Diäthylmalonamid werden mit 11,4 g Schwefelkohlenstoff ($1^1/_2$ Mol.) und einer Lösung von 6,9 g Natrium (3 At.) in 150 cc Alkohol 5 Stunden unter Schütteln im Rohr auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird vom unveränderten Amid abfiltriert und die alkoholische Lösung eingedampft. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und durch Ansäuern die Diäthylthiobarbitursäure abgeschieden. Diese kann durch Umkristallisieren aus Wasser weiter gereinigt werden. — 8 g fein gepulvertes Diäthylmalonamid werden mit einer Lösung von 2,3 g Natrium in 50 cc Alkohol, die zur Hälfte mit COS gesättigt ist, unter Schütteln im Rohr 5 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Abdampfen des Alkohols zieht man den Rückstand mit verdünnter Natronlauge aus und fällt mit Salzsäure die gebildete Diäthylbarbitursäure. — 9,3 g Dipropylmalonamid werden mit einer Lösung von 2,3 g Natrium in 50 cc Alkohol, die zur Hälfte mit COS neutralisiert ist, 5 Stunden unter Schütteln auf 100° erhitzt. Nach dem Abdampfen des Alkohols laugt man den Rückstand mit verdünntem Alkali aus und fällt aus der Lösung mit Salzsäure die Dipropylbarbitursäure, welche zur Reinigung aus Alkohol umkristallisiert werden kann.

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 173241) besteht darin, daß man 5-Dialkyl-2-thio-4-imino-6-oxypyrimidine so lange mit nicht oxydierend wirkenden Säuren be-

handelt, bis nicht nur die Iminogruppe, sondern auch der Schwefel durch Sauerstoff ersetzt ist. — 20 Teile 5-Diäthyl-2-thio-4-imino-6-oxypyrimidin werden mit 80 Teilen rauchender Salzsäure 5 Stunden im Einschlußrohr auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die ausgeschiedene Diäthylbarbitursäure abfiltriert. Zur Reinigung wird die Säure aus Wasser umkristallisiert. — 5 Teile 5-Dipropyl-2-thio-imino-6-oxypyrimidin werden 20 Stunden mit 100 Teilen 40proz. Schwefelsäure am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich die Dipropylbarbitursäure kristallinisch aus. Sie wird durch Umkristallisieren gereinigt. — 5 Teile 5-Dimethyl-2-thio-4-imino-6-oxypyrimidin werden 10 Stunden im geschlossenen Rohr mit 100 Teilen 70proz. Essigsäure auf 150° erhitzt. Die Dimethylbarbitursäure scheidet sich nach dem Erkalten ab und wird durch Umkristallisieren gereinigt.

Verfahren zur Darstellung von 2-Thio-4.6-dioxypyrimidin und dessen C-Alkylsubstitutionsprodukten derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 171292) besteht darin, daß man das 2-Thio-4.6-diiminopyrimidin bez. dessen C-Alkylsubstitutionsprodukte mit verseifenden Agenzien behandelt. — 50 Teile 2-Thio-4.6-diiminopyrimidin werden mit 100 Teilen 30proz. Schwefelsäure 3 Stunden im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene Thiodioxypyrimidin durch Filtration isoliert. Das Produkt zeigt die bekannten Eigenschaften. — 25 Teile 2-Thio-4.6-diimino-5-diäthylpyrimidin werden mit 100 Teilen konzentrierter Salzsäure 3 Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten wird das so entstandene bekannte 2-Thio-4.6-dioxy-5-diäthylpyrimidin abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. — In analoger Weise verfährt man, wenn man an Stelle des Diiminothiodiäthylpyrimidins andere am Kohlenstoff alkylierte Substitutionsprodukte des 2-Thio-4.6-diiminopyrimidins oder andere verseifende Agenzien verwendet.

Verfahren zur Darstellung von 5-Dialkyl-2-cyanimino-4.6-diiminopyrimidinen der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 175588) besteht darin, daß man dialkylierte Malonitrile in Gegenwart von alkalischen Kondensationsmitteln auf Dicyandiamid einwirken läßt. — Zu einer Lösung von 12 Teilen Natrium in 500 Teilen Alkohol werden 42 Teile fein gepulvertes Dicyandiamid und 61 Teile Diäthylmalonitril zugegeben. Man erhitzt das so erhaltene Gemisch 6 Stunden im siedenden Wasserbade. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wird der sirupartige Rückstand in Wasser gelöst und aus der so erhaltenen Lösung das neue Produkt durch Ansäuern mit Salzsäure abgeschieden. Das so erhaltene Produkt, dem wahrscheinlich die folgende Formel zukommt:

$$\begin{array}{ccc} & NH - & C:NH \\ & | & | \\ NC.N:C & & C\lt^{C_2H_5}_{C_2H_5} \\ & | & | \\ & NH - & C:NH \end{array}$$

kristallisiert aus siedendem Wasser in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 270°. Es ist schwer löslich in heißem Wasser und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Es ist ziemlich leicht löslich in verdünnten Alkalien und Säuren. — In ganz analoger Weise arbeitet man bei Anwendung von anderen dialkylierten Malonitrilen. — Anstatt der alkoholischen Lösung von Alkalialkoholaten kann man auch andere alkalische Kondensationsmittel, wie z. B. freie Alkalimetalle, Natriumamid oder alkoholfreie Alkalialkoholate anwenden.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 175 589) wird die Reaktion bei höherer Temperatur und unter Druck ausgeführt. — Zu einer Lösung von 39 Teilen Kalium in 1000 Teilen absolutem Alkohol gibt man 42 Teile Dicyandiamid und 61 Teile Diäthylmalonitril. Das Gemisch wird 4 bis 5 Stunden im Autoklaven auf 120° erhitzt und nach dem Abdestillieren des Alkohols der Rückstand in Wasser gelöst. Durch Ansäuern wird das 2-Cyanimino-4.6-diimino-5-diäthylpyrimidin abgeschieden. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser schmilzt es bei 270°. Das neue Produkt ist schwer löslich in heißem Wasser und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — In ganz analoger Weise arbeitet man bei Anwendung von anderen dialkylierten Malonitrilen, wobei Produkte von ähnlichen Eigenschaften entstehen. — Anstatt der alkoholischen Lösung von Alkalialkoholaten kann man auch andere alkalische Kondensationsmittel, wie z. B. freie Alkalimetalle, Natriumamid oder alkoholfreie Alkalialkoholate anwenden.

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 170 907) besteht darin, daß man die entsprechenden Dialkylthiobarbitursäuren mit Lösungen von Schwermetallsalzen erhitzt. — 1 Teil Diäthylthiobarbitursäure wird mit einer Lösung von 4 Teilen Bleiacetat in 40 Teilen Wasser 48 Stunden gekocht. Die Bildung von Schwefelblei erfolgt sehr bald, zur vollständigen Umsetzung ist indes langandauerndes Kochen notwendig. Aus der Lösung kann man das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure entfernen und gewinnt dann durch Kristallisation die Diäthylbarbitursäure von den bekannten Eigenschaften. — 1 Teil Diäthylthiobarbitursäure wird mit 1 Teil Kupferchlorid und 20 Teilen Wasser während 36 Stunden und unter Rühren am Rückflußkühler gekocht. Dann wird eingedampft und nach dem Erkalten abfiltriert. Aus dem Gemenge von Schwefelkupfer und Diäthylbarbitursäure kann diese durch Auskochen mit Wasser getrennt und durch Kristallisation rein gewonnen werden. — 1 Teil Diäthylthiobarbitursäure wird mit 1,2 Teilen Kupfersulfat, 2 Teilen Wasser und 2 Teilen Alkohol am Rückflußkühler unter Rühren einen Tag gekocht. Nachdem der Alkohol abdestilliert worden ist, kann die Diäthylbarbitursäure wie in vorstehendem Beispiel isoliert werden. — In analoger Weise verläuft die Umsetzung anderer Dialkylthiobarbitursäuren auch unter Verwendung anderer Schwermetallsalze.

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkyl-2-aryliminobarbitursäuren derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 172 979) besteht darin, daß man Dialkylmalonsäureester mit Arylguanidinen durch methylalkoholisches Alkalialkoholat kondensiert. — Eine Lösung von 20 g Phenylguanidinnitrat und 30 g Diäthylmalonsäureester in 200 cc Methylalkohol wird mit der Lösung von 7 g Natrium in Methylalkohol versetzt und 6 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Sodann wird der Methylalkohol abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst und, nach Entfernung von unverändertem Phenylguanidin und Malonester durch Ausschütteln mit Äther, die Lösung angesäuert. Die neue Verbindung scheidet sich dann ab und kann durch Kristallisation aus Essigsäure rein erhalten werden; sie schmilzt bei etwa 249°, ist in Wasser schwer und in Alkali leicht löslich. Durch Kochen mit Salzsäure wird sie gespalten unter Bildung von Diäthylbarbitursäure und Anilin. — In diesem Beispiel kann das Natriummethylat durch die äquivalente Menge Natriumäthylat, in Methylalkohol gelöst, ersetzt werden. — Oder 27 g Natrium werden in 300 cc Methylalkohol gelöst und zu dieser Lösung 48 g Dimethylmalonsäuredimethylester und 65 g Phenylguanidinnitrat hinzugegeben. Die Mischung wird 5 bis 6 Stunden auf dem Wasserbad im Sieden erhalten. Man verdampft dann den Alkohol, nimmt den Rückstand in Wasser auf, neutralisiert mit Salzsäure und kristallisiert die sich ausscheidende Dimethylphenyliminobarbitursäure aus Alkohol aus. Sie wird so in schönen Nadeln erhalten, die bei 249 bis 250° schmelzen. Von Natronlauge wird die Verbindung leicht gelöst, in Wasser ist sie sehr wenig löslich, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht aus ihr Dimethylbarbitursäure. — In analoger Weise werden andere Dialkylaryliminobarbitursäuren erhalten, z. B.: Diäthyl-2-p-tolyliminobarbitursäure; sie bildet, aus Alkohol kristallisiert, feine Nadeln, die bei 239 bis 240° schmelzen; in Wasser ist sie beinahe unlöslich, in verdünnter Natronlauge löst sie sich auf, beim Kochen mit Salzsäure entsteht aus ihr Diäthylbarbitursäure und p-Toluidin.

Zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren aus Dialkylmalonsäureestern und Harnstoff verwenden die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 178 935) als Kondensationsmittel Dinatriumcyanamid. 21,6 Teile Diäthylmalonsäureester werden mit 10 Teilen Harnstoff und 20 Teilen fein gepulvertem Dinatriumcyanamid gemischt und das Gemisch etwa 3 Stunden auf 105 bis 110° erwärmt. Die Masse wird hart und es destilliert Alkohol ab. Dann löst man in Wasser und scheidet durch Salzsäure die Hauptmenge der gebildeten Diäthylbarbitursäure aus, während ein Rest derselben durch Ausschütteln der Lösung mit Äther zugleich mit einem öligen Nebenprodukt erhalten werden kann.

Zur Darstellung von Guanyldiäthylbarbitursäure erhitzt die Chemische Fabrik v. Heyden A.-G. (D. R. P. Nr. 171 147) Dicyandiamidin (Guanylharnstoff) und Diäthylmalonsäure-

ester in Gegenwart alkalischer Kondensationsmittel. — 80,5 Teile Natrium werden in 1300 Teilen absolutem Alkohol gelöst und mit 216 Teilen Diäthylmalonsäurediäthylester und 152 Teilen salzsaurem Dicyandiamidin 5 bis 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht oder besser im geschlossenen Kessel auf etwa 105° erhitzt. Die Masse wird alsdann mit Salzsäure schwach angesäuert, der entstandene Niederschlag abgesaugt und durch Behandeln mit Wasser vom Kochsalz befreit. Die zurückbleibende Guanyldiäthylbarbitursäure liefert bei längerem Kochen mit Mineralsäuren Diäthylbarbitursäure. — Statt des Natriumalkoholats kann man analog wirkende Kondensationsmittel, z. B. Natriumamid oder Natriummetall, anwenden. — Die Guanyldiäthylbarbitursäure soll als Arzneimittel und zur Herstellung von Arzneimitteln Verwendung finden.

Zur Darstellung von Salicylsäuremonoglykolester behandelt die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 173 776) salicylsaure Salze mit Äthylenhalogenhydrinen. Ein Gemisch von 75 Teilen salicylsaurem Natron und 45 Teilen Äthylenmonochlorhydrin wird am Rückflußkühler im Ölbad einige Stunden auf 140 bis 150° (Thermometer im Ölbad) erhitzt. Hierauf wird die Schmelze in Wasser eingetragen, die Flüssigkeit mit Soda alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibt ein öliges Produkt, aus welchem durch Destillation im Vakuum der Salicylsäuremonoglykolester rein erhalten wird; er siedet unter 12 mm Druck bei 169 bis 170°, sein Schmelzpunkt liegt bei 37°. Eisenchlorid färbt seine alkoholische Lösung violett.

Verfahren zur Darstellung von Alkyloxyacetylverbindungen des Guajacols, Kreosots und deren Derivaten der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D.R.P.Nr. 171 790) besteht darin, daß man Guajacol bez. Kreosot oder ihre Derivate mit Hilfe von Alkyloxyessigsäure oder ihren Derivaten esterifiziert. — 124 Teile Guajacol werden mit 40 Teilen Ätznatron in 1000 Teilen Wasser gelöst und zu der so erhaltenen Lösung 122,5 Teile Äthoxyessigsäurechlorid hinzugegeben. Nachdem alles Chlorid verschwunden ist, wird der ausgeschiedene neue Körper mit Äther ausgeschüttelt, aus der ätherischen Lösung mit Hilfe von verdünnter Natronlauge etwa unverändert gebliebenes Guajacol entfernt, die ätherische Lösung getrocknet, der Äther abgetrieben und das zurückgebliebene Öl im Vakuum destilliert. Das so erhaltene Äthylglykolylguajacol der Formel

$$CH_2<\begin{matrix}OC_2H_5\\ COOC_6H_4-OCH_3\end{matrix}$$

geht als farbloses Öl bei 150° unter einem Druck von 10 mm über. Es löst sich leicht in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — Anstatt des Äthoxyessigsäurechlorids kann auch die äquivalente Menge des entsprechenden Bromids oder Jodids verwendet werden. — Oder 124 Teile Guajacol werden in 250 Teilen Benzol und 170 Teilen Pyridin gelöst und die so erhaltene Lösung mit 90 Teilen Methoxyessigsäure

versetzt. Unter Abkühlen gibt man darauf zu dieser Lösung eine Auflösung von 110 Teilen Phosgen in Benzol und läßt einige Zeit stehen. Das Reaktionsgemisch wird darauf mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, etwa unverändert gebliebenes Guajacol mit Hilfe von verdünnter Natronlauge entfernt, die Benzollösung getrocknet und nach dem Abtreiben des Benzols das zurückgebliebene Öl im Vakuum destilliert. Das so erhaltene Methoxyacetylguajacol siedet bei 170 bis 171° unter einem Druck von 10 mm.

Herstellung von Diaminoalkylestern. Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 173631) haben gefunden, daß physiologisch und technisch wertvolle neue Verbindungen entstehen, wenn man die nach Pat. 173610 erhältlichen Alkoholbasen vom Typus

$$\begin{array}{c} CH_2 . N\begin{smallmatrix} X \\ X_1 \end{smallmatrix} \\ | \\ R - C - OH \\ | \\ CH_2 . N\begin{smallmatrix} X \\ X_1 \end{smallmatrix} \end{array}$$

(worin R Alkyl oder Aryl, X oder X_1 entweder ein Wasserstoffatom oder Alkyl oder Aryl bedeuten können) in der Hydroxylgruppe verestert. So liefert beispielsweise das neue β-Äthyltetramethyldiaminoglycerin einen Benzoesäureester, der in Form seiner Salze wertvolle anästhesierende Eigenschaften besitzt. — 174 Teile β-Äthyltetramethyldiaminoglycerin werden nach und nach in kleinen Mengen mit 200 Teilen Natronlauge von 20 Proz. NaOH und 140,5 Teilen Benzoylchlorid versetzt. Nach jedem Zusatze wird sorgfältig durchgeschüttelt und erst dann eine neue Menge Benzoylchlorid hinzugefügt, wenn dessen stechender Geruch in der Mischung verschwunden ist. Durch Zugabe von Eisstücken wird ein zu starkes Steigen der Temperatur der Reaktionsmasse vermieden. Dann wird die benzoylierte Base mit Äther extrahiert, getrocknet und durch Abdestillieren des Äthers isoliert. Fügt man nun zu der Benzoylbase die auf 1 Mol. HCl berechnete Menge alkoholischer oder wässeriger Salzsäure hinzu und verdampft das Lösungsmittel, so hinterbleibt eine weiße Salzmasse, welche zu weiterer Reinigung mit Vorteil aus Aceton umkristallisiert wird. Man erhält dann die neue Verbindung der Formel:

$$\begin{array}{c} CH_2 . N\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} . HCl \\ | \\ C_2H_5 - C - O . COC_6H_5 \\ | \\ CH_2 . N\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} \end{array}$$

in weißen Kristallen, welche, bei 100° getrocknet, bei 169° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Wasser, desgleichen in Aceton und Alkohol, zumal beim Erwärmen, sehr schwer aber in Äther. — Ein Ersatz des

Benzoylchlorids durch 166,5 Teile Zimtsäurechlorid führt bei sonst völlig gleichem Aufarbeiten zum neuen Zimtsäureester des β-Äthyltetramethyldiaminoglycerins, einem dicken, farblosen Öle von folgender Formel:

$$\begin{array}{c} CH_2.N<\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix} \\ | \\ C_2H_5 - C - O.CO.CH:CH.C_6H_5 \\ | \\ CH_2.N<\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}. \end{array}$$

Das einfach salzsaure Salz des Esters hat nach dem Umkristallisieren aus Wasser, in dem es äußerst leicht löslich ist, und nach dem Trocknen bei 100° den glatten Schmelzpunkt 177°. Es ist ein weißes kristallinisches Pulver, dessen wässerige Lösungen neutral reagieren. — Der Zimtsäureester und seine Salze haben gleichfalls stark anästhesierende Eigenschaften. Das salzsaure Salz z. B. ruft eine Anästhesie hervor, welche mindestens doppelt so lange anhält, wie eine durch die gleiche Menge Cocain hervorgerufene Anästhesie.

Verfahren zur Darstellung von Acidylderivaten des Cyanamids und des Harnstoffs der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 167 138) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Cyanamid oder dessen Monoalkylderivate auf Cyanessigsäure oder Halogenessigsäuren einwirken läßt. 85 Teile Cyanessigsäure werden mit 42 Teilen Cyanamid gemischt. Es tritt zunächst unter Abkühlung Verflüssigung ein. Nach mehrstündigem Stehen erstarrt die Mischung zu einem festen Kristallkuchen. Aus diesem erhält man durch Umkristallisieren aus Äther das im Pat. 151 597 beschriebene Cyanacetylcyanamid vom Schmelzpunkt 93°. — Eine ätherische Lösung von 56 Teilen Methylcyanamid wird mit einer ätherischen Lösung von 85 Teilen Cyanessigsäure gemischt. Es tritt alsbald eine lebhafte Reaktion ein und binnen kurzem beginnt die Abscheidung eines kristallinischen Niederschlages vom Cyanacetylmethylharnstoff. Derselbe kristallisiert aus heißem Wasser in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 206°.

Verfahren zur Darstellung von p-Aminobenzoesäurealkaminestern der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 172 568) besteht darin, daß man p-Aminobenzoesäurealkylester mit Alkaminen erhitzt. — 3 Teile p-Aminobenzoesäureäthylester und 5 Teile Oxäthylpiperidin werden im Ölbad im offenen Kolben 4 bis 6 Stunden auf 200 bis 210° erhitzt und sodann das überschüssige Oxäthylpiperidin im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure genau neutralisiert; etwas unveränderter Aminobenzoesäureäthylester wird abfiltriert oder ausgeäthert. Die erhaltene Lösung wird sodann bis zur Kristallisation eingedampft. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wird das Chlorhydrat des p-Aminobenzoesäureesters des Oxäthylpiperidins schließlich rein gewonnen.

Versetzt man die wässerige Lösung des Salzes mit Alkali, so wird die Base als bald erstarrendes Öl gefällt. Nach dem Umkristallisieren aus Ligroin bildet sie farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 90°. — Oder man kocht 1 Teil p-Aminobenzoesäuremethylester mit 3 Teilen Oxäthyldiäthylamin 10 bis 12 Stunden lang am Rückflußkühler und destilliert dann das unveränderte Diäthylaminoäthanol im Vakuum ab. Das Reaktionsprodukt wird mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und die erhaltene Lösung zur Entfernung unveränderten Aminobenzoesäuremethylesters mit Äther ausgeschüttelt. Die Lösung des Chlorhydrats des Alkaminesters wird eingedampft und das kristallisierende Salz abgesaugt. Durch Umkristallisieren aus Alkohol kann man es dann rein erhalten. Die daraus abgeschiedene Base schmilzt (wasserfrei) nach dem Umkristallisieren aus Ligroin bei 59 bis 60°. — Die p-Aminobenzoesäurealkaminester sollen als Lokalanästhetica Verwendung für medizinische Zwecke finden.

Verfahren zur Darstellung von Alkaminestern der o- und m-Aminobenzoesäure der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 170587) besteht darin, daß man 1. o- und m-Nitrobenzoesäureester der Alkamine reduziert, 2. o- und m-Aminobenzoesäureester mit Alkaminen erhitzt, 3. o- und m-Aminobenzoesäure mit Alkaminen verestert, 4. o- und m-Aminobenzoesäureester von halogensubstituierten Alkoholen mit primären und sekundären Aminen umsetzt. — 1 Teil Diäthylaminoäthanol wird in 4 Teilen Benzol gelöst, mit 2 Teilen o-Nitrobenzoylchlorid versetzt und das Gemenge, nachdem die Selbsterwärmung vorüber ist, 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Man destilliert hierauf das Benzol ab und erwärmt den Rückstand einige Zeit mit Wasser, bis alles gelöst ist. Auf Zusatz von Alkali fällt der o-Nitrobenzoylester des Diäthylaminoäthanols als Öl aus. Der Nitroester wird mit Äther aufgenommen und nach dem Abdestillieren des Äthers in üblicher Weise mit Zinn und Salzsäure reduziert. Aus der mit Schwefelwasserstoff entzinnten Lösung wird der o-Aminobenzoesäureester des Diäthylaminoäthanols durch überschüssiges Kaliumcarbonat gefällt und dann mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt die neue Base als Öl, das bis jetzt nicht kristallisiert erhalten wurde. Durch Neutralisieren mit verdünnter Salzsäure und Eindampfen gewinnt man das Monochlorhydrat, das aus Alkohol in farblosen Kristallen erhalten wird, die bei 125 bis 127° schmelzen. In Wasser ist es mit neutraler Reaktion sehr leicht löslich. — Die m-Verbindung kann ebenso dargestellt werden wie die o-Verbindung, oder es wird m-Aminobenzoesäuremethylester mit der dreifachen Menge Diäthylaminoäthanol 12 Stunden am Rückflußkühler gekocht; alsdann wird das überschüssige Diäthylaminoäthanol im Vakuum abdestilliert. Das Reaktionsprodukt wird durch Neutralisieren mit verdünnter Salzsäure gelöst und die filtrierte Lösung zur Entfernung von unverändertem m-Aminobenzoesäuremethylester mit Äther ausgeschüttelt. Durch Eindampfen erhält man das salzsaure Salz des m-Aminobenzoyl-

diäthylaminoäthanols, das nach dem Absaugen aus Alkohol umkristallisiert wird. Es bildet farblose Prismen vom Schmp. 118 bis 120°, die in Wasser leicht löslich sind. Alkalien fällen die Base als farbloses, beim Abkühlen erstarrendes Öl; aus Ligroin umkristallisiert schmilzt die Verbindung bei 45 bis 47°. — Es wird 1 Teil m-Aminobenzoesäureäthylester mit 2 Teilen Oxäthylpiperidin 12 Stunden bis zum Kochen erhitzt und hierauf das unveränderte Oxäthylpiperidin im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure genau neutralisiert und die erhaltene Lösung mit Äther ausgeschüttelt, um unveränderten m-Aminobenzoesäureäthylester zu entfernen. Die Lösung des Chlorhydrates des Alkaminesters wird zur Kristallisation eingedampft. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wird das Monochlorhydrat rein erhalten. In Wasser ist es leicht löslich mit neutraler Reaktion. Durch Alkali wird das Aminobenzoyloxäthylpiperidin als Öl gefällt, das beim Abkühlen erstarrt. Aus Petroläther umkristallisiert schmilzt die Verbindung bei 73 bis 74°. — 4 Teile m-Aminobenzoesäurechloräthylester, erhalten durch Ätherifizieren von m-Aminobenzoesäure mit Glykolchlorhydrin oder durch Reduktion von m-Nitrobenzoylglykolchlorhydrin, werden mit 3 Teilen Diäthylamin 10 Stunden auf 100 bis 120° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird nach Zusatz von Wasser als Öl abgeschieden und letzteres in Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt der m-Aminobenzoesäurediäthylaminoäthanolester als in der Kälte erstarrendes Öl. Der Ester wird zur Reinigung in das Monochlorhydrat übergeführt und letzteres durch Umkristallisieren aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 118 bis 120° erhalten.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 172301) reduziert man die entsprechenden Azoester. Es wird z. B. 1 Teil m-Azobenzoylpiperidoäthanol (orangerote Kristalle, Schmelzpunkt 72 bis 74°) in siebenfacher Menge konzentrierter Salzsäure gelöst und bei einer Temperatur von etwa 50° eine Lösung von 2 Teilen Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure zugegeben. Die organische Lösung der Azoverbindung wird in kurzer Zeit entfärbt. Nach einigem Erwärmen verdünnt man mit Wasser und übersättigt nach Entfernung des gelösten Zinns durch Schwefelwasserstoff mit Kaliumcarbonat. Die ausgeschiedene Base nimmt man mit Äther auf und erhält diese beim Abdestillieren des Äthers als in der Kälte erstarrendes Öl. Durch Umkristallisieren aus Ligroin gereinigt bildet sie Kristalle, die bei 79 bis 80° schmelzen.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 172447) wurde gefunden, daß, wenn die o- und m-Aminobenzoesäuren oder ihre Ester durch ihre N-Alkylderivate ersetzt werden, ebenfalls Alkaminester jener alkylierten Säuren, entstehen, die durch ihr Anästhesierungsvermögen, namentlich in Form ihrer neutral löslichen und reizlos wirkenden Salze, wertvoll sind. — 18 g N-Dimethylanthranilsäure werden unter Eiskühlung in 70 g reine Schwefelsäure eingetragen und dann 15 g Diäthylaminoäthanol zugegeben. Man erwärmt das Gemisch etwa 36 Stunden

im Wasserbad und trägt es nach dem Erkalten in Eis. Durch Ammoniak scheidet man dann, unter Vermeidung einer Erwärmung, den gebildeten Ester ab und nimmt ihn in Äther auf. Die ätherische Lösung trocknet man mit Kaliumcarbonat und erhitzt das nach Abdestillieren des Äthers verbleibende Öl im Vakuum auf 120°, um Diäthylaminoäthanol zu entfernen. Den Rückstand neutralisiert man mit Salzsäure, verdampft im Vakuum zur Trockne, löst sodann in absolutem Alkohol und gewinnt aus dieser Lösung durch Zusatz von Äther den salzsauren Alkaminester in Kristallen, die bei 135 bis 137° schmelzen; er ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Der aus dem Salz regenerierte Alkaminester ist ein in der Kälte nur schwer erstarrendes Öl, das in Alkohol, Äther und Benzol leicht, in Wasser schwer löslich ist. — 16,5 g N-Äthylanthranilsäure mischt man unter Eiskühlung mit 80 g konzentrierter Schwefelsäure und gibt dann, ebenfalls unter Kühlung, 12 g Oxäthylpiperidin zu. Man erwärmt dann etwa 24 Stunden auf dem Wasserbad, versetzt die verdünnte Lösung unter Vermeidung einer Erwärmung mit Ammoniak, um den Alkaminester frei zu machen, und nimmt diesen, der sich als Öl ausscheidet, in Äther auf. Der Ester kann in Form seines Chlorhydrats gereinigt werden.

Verfahren zur Darstellung von Tannin-Zimtsäureverbindungen, die durch Alkali aufspaltbar sind, der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 173 729) besteht darin, daß man Tannin und Zimtsäure in Gegenwart von Essigsäureanhydrid mit wasserentziehenden Mitteln, wie Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid, behandelt. Es werden z. B. in 15 k Essigsäureanhydrid bei Wasserbadtemperatur 15 k Tannin und nach erfolgter Lösung 7,5 k Zimtsäure eingetragen. Hierauf setzt man allmählich 10 k Phosphorpentachlorid zu. Die Reaktion vollzieht sich unter starker Salzsäureentwickelung. Man erwärmt so lange, bis eine durch Eingießen in kaltes Wasser erhaltene filtrierte Probe selbst an kochendheißes Wasser weder Zimtsäure noch Tannin abgibt. Die ganze Reaktionsmasse wird hierauf in kaltes Wasser eingetragen und so lange mit kaltem und schließlich mit heißem Wasser gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert. Das abgesaugte Produkt wird dann bei 45° getrocknet. Die Verbindung vereinigt die adstringierende Wirkungsweise des Tannins mit derjenigen der Zimtsäure, indem sie im alkalischen Darmsaft in ihre Komponenten zerlegt wird. Auch die spezifische Wirkung der Zimtsäure gegenüber tuberkulösen Entzündungen kommt dann zur Geltung.

Zur Darstellung von p-Aminobenzoesäurealkaminestern unterwerfen dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 179 627) p-Nitrobenzoesäurealkaminester der Reduktion. Die Ester bilden mit Säure leicht wasserlösliche Salze und bewirken lang andauernde Anästhesie ohne begleitende Reizerscheinungen. — Gleiche Mengen Äthylenchlorhydrin und p-Nitrobenzoylchlorid werden so lange im Ölbad allmählich auf 120 bis 125° erhitzt, bis die Säureentwickelung beendet ist, dann

behandelt man das ölige Reaktionsprodukt mit Wasser, wobei es nach und nach fest wird. Zur Reinigung kristallisiert man es aus verdünntem Alkohol um, wobei man das p-Nitrobenzoylchloräthanol $C_6H_4(NO_2)CO_2CH_2CH_2Cl$ in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 56° erhält. — 5 g Nitrobenzoylchloräthanol und 4,3 g Piperidin werden etwa 10 Stunden im Einschmelzrohr auf 100 bis 120° erhitzt. — Der Röhreninhalt besteht dann aus einer mit einem Öl durchtränkten Kristallmasse; diese wird mit Wasser behandelt, wobei die Kristalle (salzsaures Piperidin) in Lösung gehen und das Öl zurückbleibt. Man nimmt es in Äther auf, entzieht es der ätherischen Lösung mit verdünnter Salzsäure und scheidet es mit Kaliumcarbonat wieder ab. Das so gewonnene p-Nitrobenzoylpiperidoäthanol $C_6H_4(NO_2)CO_2CH_2CH_2NC_5H_{10}$ wird abermals in Äther aufgenommen und hinterbleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels als Öl, das beim Stehen erstarrt; es schmilzt bei 61 bis 62°. — Zur Darstellung dieser Verbindung kann man auch in der Weise verfahren, daß die angegebenen Mengen der Komponenten 10 bis 12 Stunden in Xylollösung unter Rückfluß gekocht werden, wobei sich salzsaures Piperidin abscheidet, während des p-Nitrobenzoylpiperidoäthanol im Xylol gelöst bleibt. Zur Isolierung dieser Verbindung filtriert man das Piperidinsalz ab, engt die Xylollösung ein und entzieht ihr mit verdünnter Salzsäure das Reaktionsprodukt, das man in der oben angegebenen Weise reinigt. — Reduziert man das p-Nitrobenzoylpiperidoäthanol, z. B. mit Zinn und Salzsäure, so erhält man eine Lösung, die nunmehr die entsprechende Aminobase enthält. Entzinnt man diese durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und fügt Kaliumcarbonat zum Filtrat, so fällt die neue Base als bald erstarrendes Öl aus; sie kristallisiert aus Ligroin oder verdünntem Alkohol in weißen Nädelchen und bildet mit der berechneten Menge Salzsäure ein Monochlorhydrat, welches aus absolutem Alkohol in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 213° kristallisiert und sich in Wasser sehr leicht mit vollständig neutraler Reaktion löst. — Erhitzt man 2 g p-Nitrobenzoylchloräthanol mit 2 g Diäthylamin etwa 10 Stunden im Einschmelzrohr auf 100 bis 120°, so erhält man eine von Kristallen durchsetzte ölige Masse und aus dieser wie oben das p-Nitrobenzoyldiäthylaminoäthanol $C_6H_4(NO_2)CO_2CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ als leicht in Äther lösliches dickflüssiges Öl. — Dieses läßt sich in derselben Weise wie das p-Nitrobenzoylpiperidoäthanol zum p-Aminobenzoyldiäthylaminoäthanol reduzieren.

Verfahren zur Darstellung von Acetylsalicylamid aus Salicylamid durch Acetylieren von Kalle & Cp. A.-G. (D. R. P. Nr. 177 054) ist dadurch gekennzeichnet, daß man auf Salicylamid in Gegenwart von Essigsäure Essigsäureanhydrid einwirken läßt. 50 k Salicylamid werden mit 30 k Essigsäure von 100 Proz. verteilt mit 45 k Essigsäureanhydrid versetzt und 5 bis 6 Stunden auf etwa 80 bis 90° erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Acetsalicylamid aus. Es wird abgesaugt und aus einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Chloroform, umgelöst. Es scheidet sich in Form schöner weißer

Kristalle aus, die bei 143 bis 144° schmelzen. Das Acetsalicylamid ist in Essigsäure, Alkohol, Benzol leicht, in Äther etwas schwieriger löslich, es soll als therapeutisches Mittel Verwendung finden.

Darstellung von Bromdialkylacetamiden der Formel: $\begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}\!>\!CBr.CO.NH_2$ bez. $\begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}\!>\!CBr.C\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown OH\end{matrix}$. Nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 166 359) werden 1,46 g Diäthylacetamid in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Brom (64 g) tropfenweise versetzt. Die Substitution kann durch gelindes Erwärmen beschleunigt werden. Das rohe Bromdiäthylacetamid nimmt man in wenig Äther auf, entfärbt die Lösung erforderlichenfalls mit wenig neutraler Tierkohle, destilliert dann den Äther ab und kristallisiert aus verdünntem Alkohol. 2,46 g Äthylpropylacetamid (dickes, schwach gelbliches Öl, welches nur schwer zum Kristallisieren zu bringen ist) werden in Wasser, event. unter Zuhilfenahme von etwas Spiritus gelöst oder doch wenigstens in eine Emulsion gebracht. Die Bromierung mit der berechneten Menge Brom (54 g) verläuft ähnlich wie bei der Diäthylverbindung, aber langsamer. Das abgeschiedene Bromderivat wird mit Hilfe von Äther isoliert (J. 1905, 105).

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 170 629) werden 70 g Bromdiäthylessigsäureäthylester in Alkohol gelöst und mit wässerigem Ammoniak längere Zeit geschüttelt. Nach Vollendung der Reaktion wird der Alkohol abdestilliert, das ausgeschiedene Amid filtriert und zwecks Reinigung aus Ligroin umkristallisiert. — 65 g bromdiäthylessigsaures Ammon (gelbliche, sehr leicht lösliche hygroskopische Kristallmasse) werden im Vakuum vorsichtig auf etwa 110° erhitzt; es spaltet sich dabei Wasser ab und ein kleiner Teil des Amids sublimiert. Der Rückstand wird mit wenig Wasser behandelt und zwecks Reinigung mehrere Male aus Ligroin und dann aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. In ähnlicher Weise wird das bromdipropylessigsaure Ammon in das entsprechende Amid übergeführt. Das Ausgangsmaterial ist in Wasser leicht löslich und kristallisiert in gelblichen Kristallen.

Verfahren zur Darstellung von Diäthylacetyldiäthylamid von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 168 451) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Diäthylacetylchlorid auf Diäthylamin einwirken läßt. — Man läßt z. B. 135 g Diäthylacetylchlorid zu 225 g einer 33proz. wässerigen Lösung von Diäthylamin zufließen. Das Reaktionsprodukt wird ausgeäthert, der Äther getrocknet und abdestilliert. — 135 g Diäthylacetylchlorid werden in 400 cc Äther gelöst und mit 75 g Diäthylamin versetzt. Man destilliert den Äther ab und erhält alsdann das gesuchte Produkt. — Das Diäthylacetmonoäthylamid besitzt keine erregende Wirkung, während das in der Amidogruppe zweifach substituierte Diäthylacetamid, also das Diäthylacetdiäthylamid, eine hervorragend erregende und temperaturerhöhende Wirkung beim Tier ausübt.

Verfahren zur Darstellung von Bromdialkylacetamiden von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 175 585) ist dadurch ge-

kennzeichnet, daß man die entsprechenden Dialkylmalonsäuren der Formel

$$\begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}\!\!>C(CO_2H)_2$$

(R und R_1 = Äthyl oder Propyl, oder R = Methyl und R_1 = Propyl) mit Brom behandelt und die entstandenen Dialkylbromessigsäuren in üblicher Weise in ihre Amide überführt.

Verfahren zur Darstellung von Aminoalkoholen der Zusammensetzung

$$\begin{array}{c} CH_2.N\!<\!\begin{matrix}R_3\\R_4\end{matrix} \\ | \\ R_1 - C - OH \\ | \\ R_2 \end{array}$$

(R_1 = Alkyl oder Aryl oder Aralkyl; R_2 desgl.; R_3 = Alkyl; R_4 = Alkyl oder Wasserstoff) von J. D. Riedel (D. R. P. Nr. 169 746) ist dadurch gekennzeichnet, daß man primäre oder sekundäre aliphatische Amine auf Halogenhydrine der Struktur

$$\begin{array}{c} CH_2.Cl(I, Br) \\ | \\ R_1 - C - OH \\ | \\ R_2 \end{array}$$

einwirken läßt. Die Verbindungen wirken örtlich anästhesierend. Eine wasserfreie ätherische Lösung eines Äquivalentes Isoamylmagnesiumbromid wird hergestellt, und man setzt dieser ein Äquivalent Chloraceton, welches zuvor in derselben Gewichtsmenge wasserfreien Äthers aufgelöst wurde, unter gleichzeitigem Abkühlen auf 20° und stetigem Rühren tropfenweise hinzu. Nachdem dieser Zusatz beendet ist, überläßt man das Ganze 24 Stunden lang sich selbst und zersetzt das Einwirkungsprodukt mit Eis, sowie verdünnter Schwefelsäure. Die an der Oberfläche schwimmende ätherische Lösung wird abgesogen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Schließlich wird die übrig bleibende Masse fraktioniert.

Zur Herstellung von Aminoalkoholen läßt J. D. Riedel (D. R. P. Nr. 169 819) magnesiumorganische Verbindungen der Formel R.Mg.X (R = Alkyl oder Aryl oder Aralkyl, X = Halogen) auf Aminoacetone oder Ester von Aminosäuren, mit tertiärer Aminogruppe, einwirken. 24 g Magnesium werden in 180 g Äthylbromid sowie 300 g wasserfreiem Äther nach den Angaben von Grignard (C. r. 132, 528) aufgelöst. Sobald die Bestandteile aufgelöst sind, gibt man zu der abgekühlten Flüssigkeit langsam 100 g Dimethylaminoaceton, welches bei 123° siedet. Die Reaktion ist eine sehr lebhafte; ein weißes Pulver schlägt nieder und der Äther wird zum Kochen gebracht. Die Flüssigkeit bleibt wenig gefärbt, und die Zugabe des Dimethylaminoacetons wird etwa 3 Stunden lang fortgesetzt. Nachdem die ganze Masse

desselben eingeführt ist, wird das Gemisch während eines halben Tages sich selbst überlassen. Dann versetzt man es mit zerstampftem Eis und Salpetersäure, welch letztere gerade in genügender Menge zugesetzt wird, um das Mittel leicht sauer zu machen. Nun wird die aus Säure bestehende Schicht dekantiert und das Ganze bei Luftverdünnung, soweit wie angängig, verdampft. Es genügt dann, die übrig bleibende Masse bei niedriger Temperatur mit einer konzentrierten Natronlösung zu behandeln, um die reine Base in einer Ätherlösung aufnehmen zu können, wonach man das Ganze bei Luftverdünnung abdestilliert, nachdem man das Lösungsmittel getrocknet und verdampft hat. — Das Chlorhydrat des benzoylierten Abkömmlings ist in Wasser sehr leicht löslich und schmilzt bei 175°. Dieser Körper sowie auch seine sämtlichen Homologen besitzen eine lebhafte analgesierende Wirkung, wenn man eine kleine Menge desselben auf die Zunge bringt.

Verfahren zur Darstellung von Aminoalkylestern der Zusammensetzung:

$$\begin{array}{c} CH_2.N\!<\!\begin{smallmatrix}R_3\\R_4\end{smallmatrix} \\ | \\ R_1 — CO — R \\ | \\ R_2 \end{array}$$

(R = Acidyl; R_1 = Alkyl oder Aryl oder Aralkyl; R_2 desgl.; R_3 und R_4 = Alkyl) von J. D. Riedel (D. R. P. Nr. 169 787) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die gemäß den Pat. 169 746 und 169 819 erhältlichen Aminoalkohole mit tertiärer Aminogruppe acidyliert. Die Ester haben örtlich anästhesierende Eigenschaften. — Es werden z. B. 100 g Dimethylaminotrimethylcarbinol (vom Siedepunkt 60° unter 48 mm Druck) in 200 g Benzoylchlorid gelöst, das in der gleichen Gewichtsmenge Benzol gelöst ist. Das Gemisch bleibt anfänglich wasserhell und erhitzt sich in beträchtlichem Maße. Dann geht das Ganze plötzlich in den festen Aggregatzustand über, und es entsteht eine kristallinische Masse. Man schleudert diese nach erfolgter Abkühlung aus, wäscht wiederholt mit Benzol und kristallisiert die Masse aus absolutem Alkohol um. Das Chlorhydrat des Dimethylaminotrimethylbenzoylcarbinols kristallisiert aus absolutem Alkohol in durchsichtigen Würfeln.

Verfahren zur Herstellung leichtlöslicher Doppelsalze aus 1-Äthyl-3.7-dimethylxanthin und den Alkalisalzen der Benzoesäure oder Salicylsäure von J. D. Riedel (D. R. P. Nr. 170 302) besteht darin, daß man die wässerige Lösung molekularer Mengen des 1-Äthyl-3.7-dimethylxanthins und der betreffenden Salze durch Eindampfen zur Trockne bringt oder die Doppelsalze durch Alkohol oder Aceton aus der wässerigen Lösung ausfällt. Die Verbindungen sollen als Heilmittel dienen. Zur Herstellung von 1-Äthyl-3.7-dimethylxanthinnatriumbenzoat werden 162 g benzoesaures Natrium und

208 g 1-Äthyl-3.7-dimethylxanthin mit etwa 500 g Wasser auf dem Dampfbade digeriert, wobei sich bald eine klare Lösung bildet, die beim Erkalten feine Nädelchen ausscheidet. Die Lösung wird unter öfterem Rühren auf dem Dampfbad zur Trockne gebracht. Das erhaltene Doppelsalz wird zerrieben und durch ein Sieb geschlagen. Es stellt ein weißes, wasserfreies Pulver dar, das bei etwa 170° zu erweichen beginnt, aber bis 250° noch nicht geschmolzen ist. Es besitzt einen schwach bitteren Geschmack.

Verfahren zur Darstellung von Chinazolin aus o-Nitrobenzaldehyd von J. D. Riedel (D. R. P. Nr. 174941) ist dadurch gekennzeichnet, daß das durch Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd mit Formamid mittels gasförmiger Salzsäure gewonnene Produkt in schwach essigsaurer Lösung durch Zinkstaub reduziert wird. — 120 g o-Nitrobenzaldehyd werden mit 240 g Formamid übergossen und auf 40 bis 50° erwärmt. In die noch warme Lösung wird trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Nach einiger Zeit beginnt die Lösung zu schäumen, erwärmt sich stark und erstarrt plötzlich nach weiterem kurzen Einleiten von Salzsäure zu einem gelblichweißen Kristallbrei. Nach einstündigem Stehen wird dieser mit 100 cc kaltem absoluten Alkohol gut verrieben, mit Eis abgekühlt, auf ein Filter gebracht und einige Male mit 50proz. kalten Alkohol nachgewaschen. Zur völligen Reinigung wird das o-Nitrobenzylidendiformamid aus heißem Wasser umkristallisiert und bildet alsdann schmale, sternförmig gruppierte Prismen vom Schmelzpunkt 177 bis 178°. Es ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, dagegen in 15 Teilen heißem Wasser, in Alkohol auch in der Wärme nur mäßig löslich, in Äther unlöslich. — Die Verbindungen haben eine blutdruckherabsetzende Wirkung.

Verfahren zur Darstellung von Aminoguanidin aus Nitroguanidin von C. F. Boehringer & Söhne (D. R. P. Nr. 167637) ist dadurch gekennzeichnet, daß man letzteres in möglichst neutraler Suspension unter Verwendung einer Zinnkathode oder von anderen Kathoden, in diesem Falle unter Zugabe von Zinnpulver oder Zinnsalzen, elektrolytisch reduziert. — In dem Kathodenraum einer elektrolytischen Zelle werden 1,04 k Nitroguanidin mittels eines Rührers in 34 *l* durch Schwefelsäure schwach angesäuerten Wassers suspendiert. Als Kathode wird eine aufgerauhte Zinnkathode verwendet. Die Suspension ist während des Stromdurchganges auf 10° abzukühlen. Im Laufe der Elektrolyse wird nur so viel Säure zugefügt, als nötig ist, um das entstehende Amin zu binden; der Elektrolyt bleibt also fast neutral. Die Stromdichte betrug 250 Ampere auf 1 qm. Nach Beendigung der Elektrolyse wird das Aminoguanidin nach bekannten Methoden als solches isoliert; eventuell kann es direkt in der Flüssigkeit zu anderen Zwecken verarbeitet werden. Die Ausbeute entspricht 81,3 Proz.

Verfahren zur Darstellung von Superoxydsäuren aus Anhydriden zweibasischer Säuren von Stearns & Cp. (D. R. P. Nr. 170727) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Anhydride

mit wässerigen Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd bis zur Bildung von Niederschlägen geschüttelt werden. Man mischt z. B. eine bestimmte Menge des Bernsteinsäureanhydrids mit einer 7proz. Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, und zwar im Verhältnis von 25 zu 65, schüttelt die Mischung etwa 35 Minuten und filtriert den Niederschlag ab, den man am besten im Vakuum trocknet. Das Produkt ist ein stark keimtötendes Mittel, dessen Wirkung weit größer ist als die einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd mit demselben Gehalt an aktivem Sauerstoff.

Verfahren, Salicylsäure und deren Verbindungen vollkommen fettlöslich zu machen, von E. Lonner (D. R. P. Nr. 173 789), ist dadurch gekennzeichnet, daß man sie in Form von wässerig-alkoholischen Lösungen mit Fetron, welches mit einem Zusatz von Lanolinum anhydricum versehen ist, mischt.

Verfahren zur Darstellung von Benzoylsalicylsäure von Hoffmann-La Roche & Cp. (D. R. P. Nr. 169 247) besteht darin, daß man Dinatriumsalicylat mit der molekularen Menge oder einem geringen Überschuß von durch Benzin, Äther o. dgl. verdünntem Benzoylchlorid behandelt und aus dem erhaltenen benzoylsalicylsauren Natrium die freie Säure zweckmäßig mit Essigsäure abscheidet. — Es werden z. B. 18,2 k Dinatriumsalicylat (erhalten aus 2 Mol. Natronhydrat und 1 Mol. Salicylsäure oder aus 1 Mol. Natriumsalicylat und 1 Mol. Natronhydrat mit der nötigen Menge Wasser und Eindampfen zur Trockne) fein gemahlen, mit etwa 20 k Benzin aufgeschlämmt und mit einer Mischung von 14,1 k Benzoylchlorid und 20 k Benzin in einem mit Rückflußkühler und Rührer versehenen Behälter übergossen, worauf man die anfangs stark eintretende Reaktion, wenn nötig, durch Kühlung mildert. Man gibt alsdann noch etwa 16 k Benzin hinzu und hält den Rührer etwa 8 Stunden in Bewegung. Vom Reaktionsprodukte filtriert man das Benzin ab, entfernt durch Nachwaschen mit Benzin etwa vorhandenes unverändertes Benzoylchlorid, trocknet das Reaktionsprodukt und kocht es mit der ungefähr 25fachen Menge Wasser, wobei sich benzoylsalicylsaures Natrium, salicylsaures Natrium und Kochsalz lösen. Die erkaltete Lösung, welche schwach sauer reagiert, wird mit Essigsäure oder einer ähnlich wirkenden Säure ausgefällt. Es scheidet sich beim Umrühren die freie Benzoylsalicylsäure kristallinisch aus. Die Säure wird, um sie von anhängender Salicylsäure zu befreien, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert oder aus ihrer alkoholischen Lösung mit der genügenden Menge Wasser ausgefällt. — Die Benzoylsalicylsäure soll als solche oder in Form von Salzen, Estern u. s. w. zu therapeutischen Zwecken Verwendung finden.

Verfahren zur Darstellung des Salicylsäurementhylesters von B. Bibus und R. Scheuble (D. R. P. Nr. 171 453) ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch von Menthol mit Salicylsäure unter Hindurchleiten eines Gasstromes auf eine den Schmelzpunkt des Gemisches übersteigende, jedoch unter 220° liegende

Temperatur erhitzt wird. — Es werden z. B. 30 Teile Menthol mit 140 Teilen Salicylsäure unter Hindurchleiten eines Gasstromes (Kohlensäure, Wasserstoff o. dgl.) durch mehrere Stunden im Ölbade auf 140 bis 220° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird event. nach Verdünnung mit Äther, Petroläther oder einem anderen flüchtigen und indifferenten Lösungsmittel durch Behandlung mit einer wässerigen Alkalicarbonat- oder Bicarbonatlösung von der unveränderten Säure befreit und hierauf (bez. nach Verjagung des Verdünnungsmittels) der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Die höchstsiedende Fraktion, die z. B. bei einem Druck von 12 mm bei etwa 130° destilliert, stellt den Salicylsäureester des Menthols dar.

Verfahren zur Darstellung von neutralen Präparaten aus Copaivabalsam von Knoll & Cp. (D. R. P. Nr. 167 170) besteht darin, daß man den Balsam als solchen oder die daraus isolierten, von Illurinsäure verschiedenen verseifbaren Harzbestandteile mit Acylierungs- oder Alkylierungsmitteln behandelt. — 3 Teile Copaivabalsam bez. 1 Teil der in Form der Harzseifen extrahierbaren oder bei der Destillation als Rückstand bleibenden Harzsäuren werden mit 1 Teil Essigsäureanhydrid einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die gebildete Essigsäure wird entweder im Vakuum abdestilliert oder durch Behandeln mit verdünnter Sodalösung entfernt.

Verfahren zur Herstellung dermatologisch wirksamer, nicht nachdunkelnder, hochsiedender Steinkohlenteeröle von Knoll & Cp. (D. R. P. Nr. 166 975) ist dadurch gekennzeichnet, daß man mit Alkali und Säure vorgereinigtes Steinkohlenschweröl vom Siedepunkt 300° und darüber einer ein- oder mehrmaligen Behandlung mit einigen Prozenten starker Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur mit oder ohne Zugabe eines Oxydationsmittels und alsdann einer gründlichen Alkaliwäsche unterwirft und zum Schluß in Apparaten, bei denen eine Berührung des Präparates mit unedlen Metallen vermieden wird, am besten unter Vakuum, destilliert. — 20 k Steinkohlenteerschweröl, zwischen 300 und 350° siedend, werden nach Vorreinigung mit Alkali und Säure bei etwa 80° mit einer Lösung von 300 g Chromsäure in der gleichen Menge Wasser verrührt, indem man zugleich 400 cc 80proz. Schwefelsäure langsam einfließen läßt. Nach halbstündigem Rühren trennt man die Ölschicht ab und bearbeitet sie nochmals mit der gleichen Menge 80proz. Schwefelsäure, wiederum bei etwa 80°. Nach Entfernung der Schwefelsäure wäscht man das Öl noch drei- bis viermal mit je 3 *l* 10proz. Natronlauge und destilliert zum Schluß unter Vakuum in einem Apparat aus Porzellan. Dieses wird zwei- bis dreimal wiederholt, bis das erhaltene Produkt luft- und lichtbeständig geworden ist.

Verfahren zur Darstellung wässeriger Emulsionen von Steinkohlenteerölen und Mineralölrückständen von W. Spalteholz (D. R. P. Nr. 169 493) ist gekennzeichnet durch die Verwendung von Caseinsalzlösungen als Emulgierungsmittel.

Gewinnung eines in Alkalilaugen leicht löslichen Produktes aus Birkenholzteer der Chem. Fabrik Flörsheim H. Nördlinger (D. R. P. Nr. 171379) geschieht entsprechend Pat. 163446 (J. 1905, 77).

Verfahren zur Gewinnung der Sulfosäuren und Sulfone, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure auf gebundenen Schwefel enthaltende Mineralöle entstehen, aus dem durch Aussalzen des rohen Sulfonierungsproduktes gewonnenen Gemisch mit der wässerigen Lösung von Schwefelsäure, Salzsäure und Salzen, der Société anonyme de la Thyoleine (D. R. P. Nr. 169356), ist dadurch gekennzeichnet, daß man das erwähnte Gemisch ohne vorherige Neutralisation mit Äthern oder aromatischen Kohlenwasserstoffen behandelt, die entstehenden Schichten voneinander trennt und das verwendete Lösungsmittel event. nach dem Neutralisieren der Sulfosäuren abdestilliert.

Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen, kristallisierten, stickstoffhaltigen Bestandteils des Mutterkorns von E. Vahlen (D. R. P. Nr. 175590) ist dadurch gekennzeichnet, daß man den wässerigen Mutterkornauszug mit Bariumhydroxyd behandelt, den entstehenden Niederschlag abfiltriert, aus dem Filtrat das Bariumhydroxyd in üblicher Weise abscheidet, nach Eindampfen den sirupartigen Rückstand mit heißem absoluten Alkohol behandelt und schließlich die alkoholische Lösung zur Kristallisation bringt.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 175591) dampft man einen wässerigen Mutterkornauszug zur Trockne ein und extrahiert den Rückstand mit siedendem Weingeist von 75 Vol.-Proz. Behandelt man in dieser Weise z. B. so viel Mutterkornextrakt, als man durch Verdampfen von 500 g des offizinellen extractum fluidum secalis cornuti erhält, mit 500 cc siedendem Weingeist von 75 Vol.-Proz. und filtriert heiß, so scheidet sich schon beim Abkühlen des Filtrates der wasserlösliche, stickstoffhaltige Bestandteil des Mutterkorns (Clavin) in Kristallen aus, die abgesogen und durch Umkristallisieren gereinigt werden können. Eine weitere Menge des kristallisierten Körpers erhält man durch Einengen des weingeistigen Filtrates.

Verfahren zur Darstellung von Narcein- und Homonarceinderivaten von Knoll & Cp. (D. R. P. Nr. 174380) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Narcein oder Homonarcein in Form ihrer Alkalisalze oder in Gegenwart von Alkalien oder Erdalkalien mit Dimethylsulfat oder Diäthylsulfat behandelt und die so erhaltenen Reaktionsprodukte nach bekannten Methoden in Salze oder Ester oder die Salze dieser Ester überführt. — Man löst 1 k Narcein in der äquivalenten Menge von Normalnatronlauge auf und versetzt diese Lösung mit 300 g Dimethylsulfat. Die Reaktion beginnt sofort unter Wärmeentwickelung. Das aus dem entstandenen Narceinderivat erhältliche salzsaure Salz schmilzt, aus Alkohol umkristallisiert, bei 242°. — Oder 1 k Methylnarceinderivat wird in 4 l absolutem Äthylalkohol gelöst und mit Salzsäure gesättigt. Das Hydrochlorat des nach bekannter Methode isolierten

Esters schmilzt bei 214 bis 216°. — 1 k Narcein wird in der äquivalenten Menge Natronlauge gelöst und mit 450 g Diäthylsulfat behandelt. Die Reaktion tritt sofort unter Wärmeentwickelung ein. Das salzsaure Salz des Reaktionsproduktes schmilzt rein bei 231°, während das Narceinäthylesterchlorhydrat bei 206 bis 207° schmilzt.

Verfahren zur Herstellung von Chininoxymagnesiumhaloiden der Vereinigten Chininfabriken, Zimmer & Cp. (D. R. P. Nr. 178 172) besteht darin, daß man auf Grignardsche Verbindungen, d. h. in Äther gelöste oder suspendierte Alkyl- bez. Aryl- oder Aralkylmagnesiumhaloide, gleichmolekulare Mengen von wasserfreiem Chinin bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur einwirken läßt. Man versetzt Grignardsches Reagens, welches aus 24,4 Teilen Magnesium und der nötigen Menge Chloräthyl und Äther hergestellt ist, mit 324 Teilen trockenen Chinins und läßt die Mischung unter öfterem Schütteln bei Zimmertemperatur stehen, bis kein Äthan mehr entweicht. Das Reaktionsprodukt, welches das Chininoxymagnesiumchlorid enthält, kann unmittelbar weiter verarbeitet werden. — Aus 126 Teilen Benzylchlorid, 25 Teilen Magnesium und 1000 Teilen Äther wird in üblicher Weise Benzylmagnesiumchlorid bereitet. Da auf diese Verbindung bei der Siedetemperatur des Äthers Chinin kaum einwirkt, wird der Äther möglichst abdestilliert und dann 500 Teile Benzol und 324 Teile wasserfreies Chinin zugegeben:

$$C_6H_5CH_2 . MgCl + C_{20}H_{23}N_2O . OH = C_6H_5 . CH_3 + C_{20}H_{23}N_2O . O . MgCl.$$

Nach kurzem Kochen erhält man eine auch beim Erkalten klar bleibende Lösung. In der Lösung befindet sich jetzt im wesentlichen Chininoxymagnesiumchlorid, Benzol und Toluol. Durch Äther kann das Chininoxymagnesiumchlorid ausgefällt werden.

Verfahren zur Darstellung von acetylierten Morphinen von Knoll & Cp. (D. R. P. Nr. 175 068) besteht darin, daß man Morphin, dessen Monoalkyl-, Mono- bez. Diacyl- oder Alkylacylderivate mit Sulfoessigsäure oder einem Gemisch von Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid in der Wärme behandelt. — 1 k Morphin wird in ein Gemisch aus 8 *l* Essigsäureanhydrid und 1 k Schwefelsäure, das vorher auf 85° erhitzt wurde, eingetragen und einige Zeit bis zur Beendigung der Reaktion bei dieser oder höherer Temperatur erhalten. — 1 k Kodein wird in ein Gemisch von 8 *l* Essigsäureanhydrid und 1 k Schwefelsäure, welches auf 85° erhitzt war, eingetragen und bei dieser Temperatur einige Zeit digeriert. Das in üblicher Weise isolierte diacetylierte Kodeinderivat schmilzt zwischen 145 bis 146°, das salzsaure Salz kristallisiert in Nadeln.

Verfahren zur Darstellung von phthalsauren Salzen des Kotarnins von Knoll & Cp. (D. R. P. Nr. 175 079) ist dadurch gekennzeichnet, daß man nach den für die Darstellung von Salzen üblichen Verfahren Kotarnin und Phthalsäure für sich oder als Salze miteinander zur Umsetzung bringt. — 237 g Kotarninbase werden mit 83 g Phthalsäure innig vermischt und mit einer geringen Menge Wasser oder

Methylalkohol verrührt. Die breiige Masse verflüssigt sich schnell, indem eine Lösung von neutralem phthalsaurem Kotarnin entsteht. Verjagt man das Lösungsmittel, am besten im Vakuum, so wird das Salz als Rückstand gewonnen. Smp. etwa 102 bis 105°.

Zur Herstellung eines leicht löslichen Doppelsalzes aus Theobrominbarium und Natriumsalicylat setzt die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 167 140) Theobrominnatrium (2 Mol.) mit Bariumsalicylat (1 Mol.) in Gegenwart von Natriumsalicylat (2 Mol.) um und dampft im Vakuum ein.

Verfahren zur Herstellung leicht löslicher Doppelsalze aus 1.3-Dimethylxanthin bez. 1.3.7-Trimethylxanthin und Bariumsalicylat derselben Aktiengesellschaft (D. R. P. Nr. 168 293) besteht darin, daß man 2 Mol. 1.3-Dimethylxanthin bez. 2 Mol. 1.3.7-Trimethylxanthin auf 1 Mol. Bariumsalicylat einwirken läßt. — Es werden z. B. 10,7 Teile krist. Bariumsalicylat

$$[Ba(C_6H_4OHCOO)_2 + H_2O]$$

in 100 Teilen warmem Wasser gelöst und in die Lösung 9,9 Teile 1.3-Dimethylxanthin (Theophyllin) eingetragen. Nach erfolgter Lösung wird filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne verdampft. Das erhaltene Doppelsalz bildet ein farbloses, in Wasser leicht lösliches Pulver von der Zusammensetzung $(C_7H_8N_4O_2)_2 . Ba . (C_7H_5O_3)_2$. Die neuen Doppelsalze sollen in der Medizin, insbesondere als kräftigwirkende Diuretica Verwendung finden.

Verfahren zur Herstellung von Chininestern der Ver. Chininfabriken, Zimmer & Cp. (D. R. P. Nr. 178 173) ist dadurch gekennzeichnet, daß man organische Säure-Chloride oder -Anhydride auf Chinonoxymagnesiumhaloide einwirken läßt. — Zu dem Reaktionsprodukt, welches nach dem Verfahren des Pat. 178 172 aus 324 Teilen Chinin gewonnen worden ist, fügt man 78,5 Teile Acetylchlorid und kocht etwa 2 Stunden am Rückflußkühler. Das Reaktionsprodukt zieht man mit verdünnter Salzsäure aus, fällt mit Ammoniak und kristallisiert den Niederschlag aus Benzin um. Man erhält so das bekannte Acetylchinin. — Zur Herstellung von Chininäthylcarbonat wird Chininoxymagnesiumhaloid in Äther mit 1000 Teilen Äther oder Benzol verdünnt und mit 108,5 Teilen Chlorameisensäureester versetzt, wonach schließlich noch 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht wird. Das Reaktionsprodukt wird wie oben behandelt und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Man erhält auf diese Weise das bereits bekannte Chininäthylcarbonat.

Verfahren zur Herstellung leicht löslicher, haltbarer Alkylapomorphiniumsalze von J. D. Riedel A.-G. (D. R. P. Nr. 167 879) besteht darin, daß man die alkylschwefelsauren Salze der Alkylapomorphiniumbasen in konzentrierter, wässeriger Lösung mit Metallsalzen umsetzt, deren basischer Bestandteil ein leicht lösliches Salz der Alkylschwefelsäure bildet. 100 g Apomorphinbase werden in 3 *l* Äther gelöst und mit 100 g Dimethylsulfat versetzt. Sogleich

entsteht eine milchige Trübung durch Abscheidung des quaternären Methylsulfates, welches sich im Laufe von zwei Tagen als farbloser oder grünlicher Sirup absetzt. Die klare Ätherlösung wird alsdann abgegossen, der Sirup mit 200 g Wasser aufgenommen und durch 400 cc gesättigter Bromkalilösung das Brommethylat in Form eines zähen Sirups abgeschieden. Nach eingetretener Klärung wird die Lauge abgegossen, der Sirup in 200 cc Methylalkohol gelöst, vom ungelösten Bromkali filtriert und durch Vermischen der methylalkoholischen Lösung mit dem doppelten Volumen Aceton das Brommethylat kristallinisch gefällt. Das Apomorphinbrommethylat kristallisiert aus Methylalkohol in glänzenden Nadeln.

Verfahren zur Darstellung von Bromalkylaten der Morphinalkyläther von J. D. Riedel (D. R. P. Nr. 175 796) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die wässerige Lösung der Dialkylsulfatadditionsprodukte der Morphinalkyläther nach Zusatz von Metallbromiden konzentriert oder zur Trockne bringt und alsdann mit Alkohol, Aceton, Methylalkohol oder anderen organischen Lösungsmitteln extrahiert (vgl. J. 1905, 114). — Zur Herstellung von Kodeinbromäthylat $C_{20}H_{26}NO_3Br + 5 H_2O$ werden 100 g Kodein in 225 g Chloroform gelöst, die durch das ausgeschiedene Kristallwasser getrübte Lösung mit etwas Natriumsulfat getrocknet und nach dem Filtrieren mit 100 g Diäthylsulfat versetzt. Sobald die alkalische Reaktion des Gemisches verschwunden ist, wird der größere Teil des Chloroforms abdestilliert, zu dem dickflüssigen Rückstand 200 bis 300 cc Äther zugefügt, von dem ausgeschiedenen Sirup abgegossen und letzterer mit Äther nachgewaschen. Das in dem Sirup erhaltene quaternäre äthylschwefelsaure Salz wird nach kurzem Trocknen in 200 g Wasser gelöst, das gleiche Volumen gesättigter Bromkaliumlösung hinzugegeben und ohne Rücksicht auf die teilweise schon erfolgende Abscheidung des Bromäthylats auf dem Dampfbade bei mäßiger Wärme eingedampft. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol ausgekocht, die Lösung von dem organischen Rückstand durch Filtration getrennt und durch Konzentration zur Kristallisation gebracht. Durch Umkristallisieren aus wenig heißem Wasser kann das Kodeinbromäthylat vollends gereinigt werden.

Verfahren zur Darstellung von Theobrominnatrium-Natriumformiat von Hoffmann-La Roche & Cp. (D. R. P. Nr. 172 932) besteht darin, daß man molekulare Mengen von Theobrominnatrium und wasserfreiem Natriumformiat in wässeriger Lösung aufeinander einwirken läßt.

Zur Herstellung haltbarer Salzsäure-Pepsinpräparate wird von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 172 862) Pepsin mit Betainchlorhydrat innig vermengt.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 172 863) wird Pepsin mit Chlorhydraten aliphatischer Aminosäuren, welche für den Organismus in-

different sind, mit oder ohne Zusatz anderer pulverförmiger Körper innig verrieben.

Verfahren zur Herstellung eines haltbaren, gutschmeckenden Hämoglobinpräparates von der Farbe des arteriellen Blutes nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 167081).

Verfahren zur Herstellung von in Pepsin-Salzsäure unlöslichen Verbindungen der Gallensäuren mit Eiweißkörpern, in denen Glykochol- und Taurocholsäure in einem Mischungsverhältnis wie in der natürlichen Galle enthalten sind, von J. D. Riedel (D. R. P. Nr. 176 945), ist dadurch gekennzeichnet, daß eine schwach angesäuerte Eiweißlösung mit ebenfalls schwach angesäuerter frischer tierischer Galle gefällt wird. — Eine 10proz. Auflösung von Hühnereiweiß wird durch verdünnte Salzsäure auf einen Säuregehalt von ungefähr 0,2 Proz. gebracht. Gleichzeitig setzt man frischer Galle dieselbe Menge verdünnter Salzsäure zu. Man gießt dann sofort die angesäuerte Gallenlösung unter flottem Rühren in die Eiweißlösung und fällt so alles Eiweiß aus. Ein Überschuß von Galle ist zu vermeiden. Der flockige Niederschlag wird nach einigem Stehen abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. An Stelle von Hühnereiweiß kann jeder andere in verdünnten Säuren lösliche Eiweißkörper treten. — Versuche am Gallenfistelhund haben gezeigt, daß in diesen Gallensäure-Eiweißverbindungen ein vorzügliches Cholagogum gegeben ist.

Verfahren zur Extrahierung der Antikörper in den Immunseris der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 176 503) besteht darin, daß man die aus dem Serum in fester und unlöslicher Form, aber ohne Schädigung der Antikörper abgeschiedenen Proteine mit kolloidalen Lösungen, wie z. B. mit Blutserum oder den Lösungen von anderen Proteinen, von Stärke, von Glykogen u. s. w. extrahiert.

Verfahren zur Darstellung luftbeständiger, fester Verbindungen der wirksamen Base des Nebennierenextraktes derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 167 317) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Zusammengeben von Nebennierenbase, Borsäure bez. deren Arylverbindungen und Wasser erhaltenen Lösungen zur Trockne eindampft oder mit Alkohol fällt. — 1,83 g Nebennierenbase und 0,93 g Borsäure werden mit 5 g Wasser übergossen und umgerührt. Nach etwa $^1/_2$ Stunde ist die Lösung eingetreten. Man läßt nun, da starkes Schäumen auftritt, in einen auf etwa 50° angewärmten Kolben tropfen, der mit Kühler und Vakuum verbunden ist. Im Kolben verbleibt nach dem Verdunsten des Wassers eine spröde, glasige Masse, die sich leicht pulverisieren läßt. Beim Erhitzen der Masse auf 260° tritt noch keine Zersetzung ein. — 1,83 g Nebennierenbase und 0,93 g Borsäure werden mit 2 g Wasser übergossen und etwa 4 Stunden stehen gelassen. Nach eingetretener Lösung fügt man (erst tropfenweise, später mehr) absoluten Alkohol zu, so lange sich Abscheidung von Flocken zeigt. Man nutscht

dann ab, wäscht mit absolutem Alkohol und trocknet über Schwefelsäure.

Verfahren zur Herstellung haltbarer Lösungen der wirksamen Nebennierensubstanz mit oder ohne Zusatz von Cocain (Methylbenzoylekgonin) oder dessen Ersatzmitteln von W. Straub (D. R. P. Nr. 169 446) besteht in dem Zusatz von Aldo- oder Ketoalkalibisulfiten zu dergleichen Lösungen.

Verfahren zur Herstellung eines Heilmittels gegen Eklampsie der Chemischen Fabrik auf Aktien vorm. Schering (D. R. P. Nr. 169 492) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Tiere mit Aufschwemmungen frischer oder getrockneter Placenten eklamptischer Individuen bez. mit den aus solchen Placenten gewonnenen Giften systematisch behandelt und aus dem Blut der Tiere Serum bereitet oder den Tieren Milch entnimmt und die letztere eventuell zu geeigneten Präparaten verarbeitet.

Verfahren zur Darstellung der Quecksilbersalze der Cholsäure von J. D. Riedel A.-G. (D. R. P. Nr. 171 485) ist dadurch gekennzeichnet, daß nicht zu verdünnte Lösungen cholsaurer Salze mit möglichst neutralen Lösungen der Quecksilbersalze organischer Säuren versetzt werden. Trägt man die 5- bis 10proz. Lösung eines cholsauren Salzes unter lebhaftem Rühren in eine Lösung von Quecksilberoxyd- oder -oxydulacetat ein, so erhält man gelblichweiße Niederschläge, die sich leicht abfiltrieren, auswaschen und trocknen lassen. Das so erhaltene cholsaure Quecksilberoxydul ($C_{24}H_{39}O_5Hg$) ist ein leichtes gelblichweißes, in Wasser fast unlösliches Pulver. Beim Übergießen mit fixen Alkalien wird schwarzes Quecksilberoxydul abgeschieden. Durch Alkohol wird es zersetzt. — Das cholsaure Quecksilberoxyd $(C_{24}H_{39}O_5)_2Hg$ ist ebenfalls ein leichtes, gelblichweißes Pulver, das in reinem Wasser sehr schwer löslich ist. Beide Salze sollen therapeutische Verwendung finden.

Verfahren zur Herstellung eines im Magensaft schwer löslichen Jodwismut-Eiweißpräparates von A. Busch (D. R. P. Nr. 177 109) besteht darin, daß man den in bekannter Weise durch Fällung von Eiweißkörpern mit Wismutjodid-Jodkaliumlösung erhältlichen Niederschlag für sich oder in Gegenwart von indifferenten Flüssigkeiten, wie Toluol, Xylol o. dgl., auf Temperaturen von 100 bis 130° erhitzt. — 10 k Caseinnatrium werden in etwa 250 *l* Wasser in der Wärme gelöst, und die Lösung abkühlen gelassen. Andererseits löst man 0,4 k basisches Wismutnitrat (Magisterium Bismuti) in 10 k siedendem Wasser unter Zusatz der für die Lösung eben erforderlichen Menge verdünnter Salpetersäure. Diese Lösung fügt man nach dem Erkalten unter Rühren allmählich zu einer Auflösung von 2 k Jodkalium in möglichst wenig Wasser und vereinigt die gelbrote, völlig klare Mischung mit der Caseinnatriumlösung unter starkem Rühren. Es entsteht ein orangefarbiger käsiger Niederschlag, der abgepreßt und mit Wasser, zuletzt mit wenig starkem Alkohol ge-

waschen wird. Er wird darauf 8 bis 10 Stunden bei 100 bis 130° erhitzt und nach dem Erkalten gepulvert.

Verfahren zur Herstellung von Wismutdisalicylat der Chemischen Fabrik v. Heyden (D. R. P. Nr. 168408) besteht darin, daß man ein normales Wismutsalz mit der Lösung eines solchen salicylsauren Salzes umsetzt, dessen Base mit der Säure des Wismutsalzes ein lösliches Salz bildet, und aus dem entstehenden Gemisch von Wismutdisalicylat und freier Salicylsäure diese durch vorsichtiges Neutralisieren oder durch Behandlung mit Alkohol, Äther oder einem anderen indifferenten Extraktionsmittel entfernt unter Vermeidung von solchen Temperaturerhöhungen, welche die weitere Zersetzung des Wismutdisalicylats in Salicylsäure und Wismutmonosalicylat herbeiführen. — 970 Teile kristallisiertes Wismutnitrat werden in eine wässerige Lösung von 1050 Teilen salicylsaurem Natrium eingetragen. Nachdem man mehrere Stunden lang die Masse durcheinandergerührt hat, gibt man verdünnte wässerige Ammoniaklösung zu, bis die saure Reaktion gerade verschwunden ist. Man saugt ab, wäscht den Rückstand mehrere Male mit kaltem Wasser und trocknet bei gewöhnlicher oder nur mäßig erhöhter Temperatur. Das Wismutdisalicylat ist ein weißes, nahezu geschmackloses Pulver, welches auf 1 Atom Wismut 2 Mol. Salicylsäure enthält.

Verfahren zur Herstellung von Wismuttannat der Chemischen Fabrik v. Heyden (D. R. P. Nr. 172933) ist dadurch gekennzeichnet, daß man ein normales Wismutsalz mit der Lösung eines solchen gerbsauren Salzes, dessen Basis mit der Säure des Wismutsalzes ein lösliches Salz bildet, umsetzt und das ausgeschiedene Produkt mit Wasser oder einem anderen Tanninlösungsmittel wäscht und trocknet, indem man bei dem ganzen Prozeß Temperaturerhöhungen vermeidet. — Zu einer Lösung von 854 g Tannin und 340 g Soda in 4 *l* Wasser läßt man unter gutem Rühren eine Lösung von 322 g Wismutnitrat und 52 g Salpetersäure 43,3 Proz. in 350 g Wasser laufen. Man rührt dann noch 5 bis 6 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur, worauf man absaugt. Den Rückstand rührt man zur Entfernung des überschüssigen Tannins und des gebildeten Salpeters 2- bis 3mal mit Wasser an, saugt ab, wäscht gut mit Wasser nach und trocknet bei etwa 40°.

Herstellung von Wismutoxyd in kolloidaler Form nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 172683). 400 g einer nach Pat. 117269 erhaltenen Wismuteiweißverbindung werden mit 1,35 *l* Wasser gut verrührt, dann mit 0,25 k eisenfreier Natronlauge von 35 Proz. NaOH versetzt und die dicklich gewordene Masse unter gutem Durcharbeiten auf 60° erwärmt. Unter fortwährendem Rühren steigert man die Temperatur ganz allmählich bis auf 80°, läßt absitzen, filtriert, dialysiert das Filtrat und verfährt weiter, wie im Pat. 164663 angegeben ist (J. 1905, 109).

Verfahren zur Darstellung salzartiger Kupferverbindungen von Eiweißspaltungsprodukten von Kalle

& Cp. (D. R. P. Nr. 170434) besteht darin, daß man die wässerigen Lösungen der Natriumverbindungen von Eiweißspaltungsprodukten mit Natronlauge und Kupfersalzen versetzt, bis zur völligen Entfernung der Mineralsalze und der Lauge dialysiert und hierauf zur Trockne eindampft. — Die Lösung von 9 k Protalbinsäure-Natrium in etwa 75 *l* Wasser macht man mit etwa 20 k Natronlauge von 20 Proz. alkalisch und fügt zu dieser Lösung 3,3 k Kupfersulfat, das in etwa der zehnfachen Wassermenge gelöst ist. Die blaue Lösung wird nun dialysiert, bis das Diffusionswasser neutral reagiert und auch kein Sulfat mehr enthält; man filtriert und dampft auf dem Wasserbade ein. — Ersetzt man die Protalbinsäure durch Lysalbinsäure, Albumosenatrium oder Caseolysalbinsäure, so lösen sich die entstehenden Kupferverbindungen, namentlich, wenn sie im Vakuum eingedampft worden sind, in Wasser mit klarer violetter Farbe.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 171936) werden 250 g protalbinsaures oder lysalbinsaures Natrium, bez. die gleiche Gewichtsmenge Albumosenatrium oder caseoprotalbin- bez. caseolysalbinsaures Natrium in 2 *l* Wasser gelöst und in diese Lösung frisch gefälltes Kupferhydroxyd aus 125 g Kupfersulfat (krist.) eingetragen. Beim Verrühren löst sich das Kupferhydroxyd bis auf einen geringen Teil auf, den man absetzen läßt und dann abfiltriert. Das Filtrat wird eingedampft.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 171937) werden 250 g protalbinsaures oder lysalbinsaures Natrium oder die entsprechende Menge Albumosenatrium bez. caseoprotalbin- oder caseolysalbinsaures Natrium in etwa 3 *l* Wasser gelöst und kalt mit 50 g Kupferoxydhydrat technisch von 95 Proz. verrührt. Nach einigen Stunden wird filtriert und das Filtrat zur Trockne verdampft.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 171938) werden 210 g lysalbinsaures oder protalbinsaures Natron, bez. die gleiche Gewichtsmenge Albumosenatrium oder Caseoprotablin bez. caseolysalbinsaures Natrium in 2 *l* Wasser gelöst und in die Lösung Kupfercarbonat aus 100 g Kupfervitriol eingetragen. Nach einigem Rühren hat sich dieses größtenteils gelöst; nun wird filtriert und das Filtrat zur Trockne eingedampft.

Nach dem weiteren Zusatz (D. R. P. Nr. 172725) werden zur Lösung von 225 g protalbinsaurem Natrium oder lysalbinsaurem Natrium bez. der gleichen Menge der entsprechenden Spaltungsprodukte des Caseins oder Albumosenatriums in 1500 cc Wasser 50 g technisches oder das aus 100 g Kupfervitriol frisch gefällte Kupferoxydhydrat zugegeben, verrührt und mit 400 g Ammoniak (25proz.) versetzt. Nach einigem Rühren wird filtriert und das Filtrat zur Trockne verdampft.

Verfahren zur Darstellung von Silber bez. Gold in kolloidaler Form enthaltenden Präparaten von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 170433) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die gemäß Pat. 129031 und 133587 erhältlichen Alkalisalze von Eiweißspaltungsprodukten in wässeriger, ätzalkalischer Lösung mit einer dem Alkaligehalte

der verwendeten Salze gegenüber überschüssigen Menge Silbernitrat bez. Goldchlorid versetzt, einige Zeit erwärmt und die erhaltenen Lösungen durch Diffussion gegen Wasser reinigt. — Man stellt zuerst eine Lösung von kolloidalem Silber her, das in fester Form etwa 50 Proz. Silber enthält, indem man 10 Teile lysalbinsaures oder Albumosenatrium in der 15fachen Menge Wasser löst unter Zusatz von 40 Teilen 20proz. Natronlauge. In die auf 70 bis 80° erwärmte Flüssigkeit gießt man nun eine konzentrierte wässerige Lösung von 16 Teilen festem Silbernitrat. Beim Eingießen der Silberlösung scheidet sich ein dicker, schwerer Niederschlag von lysalbinsaurem bez. Albumosesilber nebst Silberoxyd aus. Die Mischung wird unter Rühren auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis alles in Lösung gegangen und die anfangs schmutzig schwarzbraune Farbe der Lösung in dünner Schicht in ein leuchtendes Gelbbraun übergegangen ist. Die so erhaltene Flüssigkeit wird nach dem Erkalten gegen Wasser dialysiert, bis der größte Teil der unorganischen Beimengungen (NaOH, $NaNO_2$) wegdiffundiert ist, die dialysierte Lösung auf etwa 40° erwärmt und so lange mit Essigsäure (etwa 30proz.) versetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt. Diesen bringt man aufs Filter, wäscht aus, suspendiert ihn hierauf in Wasser und versetzt unter Rühren mit verdünnter Natronlauge, bis Lösung eingetreten ist. Der Überschuß der Natronlauge wird durch Dialyse entfernt und hierauf im Vakuum eingedampft, oder man versetzt die Lösung mit 1 Teil protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Natron (= 10 Proz. vom Silbergehalt), filtriert und bringt bei gelinder Wärme zur Trockne. Man erhält so das kolloidale Silber als metallisch blauglänzende Masse. Das Präparat soll medizinische Anwendung finden. — Genau in derselben Weise läßt sich auch das Gold in kolloidalem Zustande darstellen, das in seinem Verhalten die größte Ähnlichkeit mit dem kolloidalen Silber zeigt. — Zur Darstellung werden 10 Teile lysalbinsaures oder Albumosenatrium in der 15fachen Menge Wasser gelöst unter Zusatz von 40 Teilen 20proz. Natronlauge. Hierzu gibt man eine wässerige Lösung von 15 Teilen Goldchlorid. Man erhält so eine gelbe Flüssigkeit, die beim Erwärmen nach kurzer Zeit blauviolett wird und dann allmählich in dünner Schicht die prachtvoll rote Farbe der kolloidalen Goldlösung annimmt. Die Flüssigkeit wird durch Dialyse gegen Wasser gereinigt und liefert dann beim vorsichtigen Einengen auf dem Wasserbade ein Präparat mit etwa 50 Proz. Gold in rotbraunen Lamellen, die sich leicht und vollständig mit intensiv roter Farbe in Wasser lösen. Zur Darstellung von hochprozentigem kolloidalen Gold wird die erwähnte, durch Diffussion gereinigte Lösung mit verdünnter Essigsäure gefällt, der Niederschlag von kolloidalem Gold abfiltriert, ausgewaschen, in Wasser suspendiert und in Natronlauge gelöst. Die alkalische Lösung befreit man durch Dialyse gegen Wasser von überschüssiger Natronlauge, löst in der, wenn nötig, filtrierten dialysierten Flüssigkeit 1 Teil lysalbinsaures, protalbinsaures oder Albumosenatrium (= 10 Proz. vom Trockengewicht des angewendeten Goldes) und dampft nun bei gelinder Wärme die Flüssigkeit event. im

Vakuum zur Trockne ein. Man erhält so ein Präparat von kolloidalem Gold mit über 60 Proz. Gold in Form metallisch glänzender, bronzefarbiger Lamellen, die sich leicht und vollständig mit intensiv roter Farbe in Wasser lösen.

Verfahren zur Darstellung fester, wasserlöslicher Silbersalze in kolloidaler Form enthaltender Präparate von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 175 794) besteht darin, daß man die durch Umsetzung der Silbersalze der Protalbin- oder Lysalbinsäure bez. des durch Lösen dieser Salze in Alkali gewonnenen kolloidalen Silberoyds mit den Lösungen von Neutralsalzen erhaltenen Lösungen der kolloidalen Silbersalze nach vorhergegangener Dialyse im Vakuum eindampft. — Wird z. B. protalbin- oder lysalbinsaures Natrium mit der äquivalenten Menge Silbernitrat versetzt, so fällt protalbin- bez. lysalbinsaures Silber aus. Filtriert man die Fällungen ab und versetzt man die in Wasser suspendierten Silbersalze mit Sodalösung, so tritt Lösung ein unter Bildung einer milchigen Flüssigkeit, die das typische Aussehen einer kolloidalen Lösung zeigt (Erwärmen auf 50 bis 60° beschleunigt den Lösungsvorgang). Die so erhaltene Flüssigkeit ist in auffallendem Licht undurchsichtig wie Milch, in durchfallendem Licht völlig klar und in dünner Schicht mit gelber Farbe durchsichtig. Werden diese Lösungen im Dunkeln durch Dialyse gegen Wasser von überschüssiger Soda befreit und vor Licht geschützt im Vakuum bei niederer Temperatur (zuerst bei 50 bis 60°, zuletzt bei 30 bis 40°) zur Trockne gebracht, so resultieren dunkle, in Wasser leicht lösliche, gländende Lamellen.

Verfahren zur Darstellung von Silberoxyd bez. Quecksilberoxyd in kolloidaler Form enthaltenden Substanzen von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 179 980) besteht darin, daß man die gemäß Pat. 129 031 und 133 587 darstellbaren Natriumsalze von Eiweißspaltungsprodukten mit bestimmten Mengen löslicher Silber- bez. Quecksilbersalze und mit überschüssigen Mengen kohlensaurem oder ätzendem Alkali versetzt und die so gebildeten kolloidalen Lösungen durch Diffusion gegen Wasser reinigt. Abgewogene Mengen des trockenen protalbinsauren oder lysalbinsauren Natrium oder von Albumosenatrium werden in der fünffachen Menge Wasser gelöst und mit der dem Natriumgehalte entsprechenden Menge Silbernitratlösung versetzt. Ohne nun den ausfallenden Silbernitratniederschlag abzufiltrieren und auszuwaschen (da hierbei Verluste entstehen würden), wird direkt Natronlauge oder Soda bis zur vollständigen Auflösung der Fällung zugegeben und die Flüssigkeit gegen Wasser dialysiert. Man vermeidet so jeden Verlust an Silber und entfernt alle anorganischen Nebenprodukte, was für die therapeutische Verwendung des Produktes von besonderer Bedeutung ist. Die so erhaltene Lösung wird nun entweder auf einen bestimmten Silbergehalt gestellt oder durch Einengen bei niederer Temperatur, am besten im Vakuum, in feste Form gebracht. Auch durch Fällung mit Alkoholäther kann das Kolloid wasserfrei erhalten werden.

Zur Herstellung eines unlöslichen basischen Aluminiumacetats wird nach R. Reiss (D. R. P. Nr. 168452) eine durch Umsetzung von Calciumacetat und Aluminiumsulfat oder durch Lösen von Aluminiumhydroxyd in Essigsäure oder in anderer bekannter Weise erhaltene Aluminiumacetatlösung von etwa 15 Proz. Gehalt mit etwa dem dritten Teil starker Essigsäure versetzt und der Ruhe überlassen, oder es werden 100 Teile frisch gefällten Aluminiumhydroxyds alsbald mit der entsprechenden Menge überschüssiger starker Essigsäure behandelt und stehen gelassen. Bei gewöhnlicher Temperatur hat sich nach etwa 3 Tagen ein dichter, weißer Niederschlag abgeschieden, der etwa 70 Proz. des Acetatgehalts ausmacht.

Ätherische Öle und Riechstoffe.

Verfahren zur Darstellung einer Base der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}NO$ aus Pulegon von F. W. Semmler (D. R. P. Nr. 173775) besteht darin, daß Pulegonhydroxylamin mit Salzsäure behandelt wird. — 7 g Pulegonhydroxylamin werden mit etwa 14 g konzentrierter Salzsäure auf 100° erwärmt und kurze Zeit bei dieser Temperatur gelassen; darauf wird mit Wasser verdünnt und aus der salzsauren Lösung die Base $C_{10}H_{17}NO$, das Anhydropulegonhydroxylamin, in Freiheit gesetzt und durch das Pikrat gereinigt, Sdp. 8 mm bei 91°. Ausbeute etwa 4 g.

Verfahren zur Darstellung von Anetholoxyd und Isosafroloxyd von P. Höring (D. R. P. Nr. 174496) besteht darin, daß man die Oxyhalogenverbindungen des Anethols bez. des Isosafrols von der Formel R.CHOH — CHX — CH_3 (worin R den Rest $CH_3O.C_6H_4$ — bez. $(CH_2O_2):C_6H_3$ — und X Halogen bedeutet) oder deren Säureester R.CH.O Acyl — $CHXCH_3$ (worin Acyl einen aliphatischen oder aromatischen Carbonsäurerest bedeutet) der Einwirkung von Alkali unterwirft. — Es werden z. B. 24,5 g Anetholoxybromid in 50 cc Alkohol gelöst und zur Lösung 6 g Kaliumhydroxyd, gleichfalls in Alkohol gelöst, hinzugefügt. Es beginnt rasch eine reichliche Abscheidung von Bromkalium, die man durch $^1/_2$stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende führt. Der Alkohol wird nun größtenteils abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und das abgeschiedene Öl nach der üblichen Isolierung und Reinigung im Vakuum destilliert. Es geht bei 11 mm Druck von 130 bis 138° über. — Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck tritt bei etwa 190 bis 210° unter spontaner Wärmebildung Umlagerung in das Keton

$$CH_3O.C_6H_4 — CH_2 — CO — CH_3$$

ein, das bei 267 bis 269° oder bei 12 mm bei 136 bis 138° unzersetzt destilliert. Oder 9 g Natriumhydroxyd werden in 10 g Wasser gelöst, 30 g Alkohol und dann eine Lösung von 30,4 g Acetylverbindung des Anetholoxybromids in 40 g Alkohol hinzugefügt. Der Reaktionsverlauf und die Gewinnung des Anetholoxyds vollzieht sich weiter wie oben

angegeben ist. Zur Darstellung der Acetylverbindung werden 10 Teile Anetholbromid mit 15 Teilen Eisessig und 2,5 Teilen Natriumacetat kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Bromnatriumabscheidung gießt man in Wasser und gewinnt in üblicher Weise die Acetylverbindung als rötlichbraunes Öl.

Verfahren zur Darstellung von neutralen Säureestern aus Santelöl von Knoll & Co. (D. R. P. Nr. 173 240) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Santelöl mit Kohlensäureestern, Phosgen oder Anhydriden, Chloriden oder Estern der einbasischen aromatischen Säuren in Umsetzung bringt. Es wird z. B. 1 k Oleum Santali mit der gleichen Menge oder einem geringen Überschuß Benzoesäureanhydrid 4 Stunden lang auf eine Temperatur von etwa 110° erhitzt. Die gebildete Benzoesäure wird durch Ausschütteln mit Natronlauge entfernt. Zur weiteren Reinigung des entstandenen Benzoylsantelöls kann man es z. B. der Destillation im Vakuum unterwerfen. Die Hauptmasse des Präparates geht unter 15 mm Druck bei 236 bis 238° über. — Anstatt dieser Vakuumdestillation kann man aber noch einfacher eine Dampfdestillation anwenden, wobei die nicht benzoylierten Bestandteile des Santelöls in das Destillat übergehen, während Benzoylsantalol zurückbleibt.

Verfahren zur Gewinnung von Pseudojononhydrat und einer isomeren Verbindung der Formel $C_{13}H_{22}O_2$ aus den höher als Jonon siedenden Anteilen des bei einer zur vollständigen Umwandlung von Pseudojonon in Jonon unzureichenden Einwirkung von konzentrierten oder verhältnismäßig konzentrierten Säuren auf Pseudojonon in der Kälte oder bei mäßiger Temperatur entstehenden Reaktionsgemisches von P. Coulin (D. R. P. Nr. 172 653) ist dadurch gekennzeichnet, daß die erwähnten höher siedenden Anteile nach vorheriger Einwirkung von Wasserdampf mit einer Alkalisulfitlösung behandelt werden. — Die oberhalb der Siedepunkte des Jonons und Pseudojonons übergegangenen Fraktionen des aus der Einwirkung von konzentrierten Säuren auf Pseudojonon erhaltenen Reaktionsgemisches werden zunächst zur Entfernung der flüchtigen Bestandteile mit Wasserdampf destilliert, und der Rückstand alsdann mit Natriumsulfit behandelt. Hierbei werden 210 Teile Öl 48 Stunden lang mit einer Lösung von 277 Teilen kristallisierten Natriumsulfids und 92 Teilen Natriumbicarbonat in 830 Teilen Wasser geschüttelt. Das nicht gelöste Öl wird dekantiert, und die in der Flüssigkeit noch schwebenden Teile mit einem geeigneten Lösungsmittel ausgezogen und aus der Lösung später durch Abdampfen gewonnen. Das erhaltene Öl geht bei der ersten Destillation im Vakuum zwischen 160 und 190° bei 8 mm Druck über und kann durch erneute Destillation weiter gereinigt werden, bis es schließlich zum größten Teile bei etwa 164° übergeht.

Verfahren zur Darstellung von Veilchenriechstoffen aus Citral von A. Maschmeyer (D. R. P. Nr. 178 298) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Einwirkung von Citral

auf Halogenessigsäureester in Gegenwart von Alkalialkoholaten erhältlichen Kondensationsprodukte nach ihrer Destillation mit Säuren behandelt. — Zur Herstellung von Citrylidenmethoxyacrylsäuremethylester werden 152 g Citral mit 110 g Monochloressigsäuremethylester gemischt und diese Mischung langsam unter guter Kühlung in 40 g trockenes Natriummethylat, hergestellt aus absolutem Methylalkohol, welches in Äther suspendiert ist, eingetragen. Wenn der Citralgeruch verschwunden ist, läßt man einige Zeit stehen, destilliert den Äther ab, löst das abgeschiedene Kochsalz mit Wasser und wäscht das obenstehende Öl wiederholt mit Wasser aus. Das Öl wird im Vakuum destilliert, wobei die zwischen 170 bis 200° unter einem Druck von 20 mm destillierenden Anteile gesondert aufgefangen werden; der so gewonnene Citrylidenmethoxyacrylsäuremethylester wird ohne weitere Reinigung zur Darstellung des Riechstoffes benutzt. — Zur Herstellung von Cyclocitrylidenmethoxyacrylsäuremethylester werden 250 g des so hergestellten Esters unter starker Kühlung bei einer 0° nicht überschreitenden Temperatur langsam in 1 k konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, danach auf Eis gegossen, mit Äther aufgenommen und, nachdem mit Soda neutralisiert, mit Wasser gewaschen und der Äther abdestilliert worden ist, im Vakuum fraktioniert. Dabei entsteht ein Körper von einem spez. Gewicht von 0,950 bei 25° und mit einem Siedepunkt von 165 bis 185° bei 21 mm Druck.

Verfahren zur Darstellung von haltbarem neutralem Pinenhydrochlorid der Chemischen Fabrik Uerdingen Lienau & Cp. und W. Nasohold (D. R. P. Nr. 175 662) ist dadurch gekennzeichnet, daß man rohes oder vorgereinigtes Pinenhydrochlorid mit hydrolytisch wirkenden Mitteln so lange behandelt, bis eine Probe des Produktes beim Vergleich mit reinem Pinenhydrochlorid ergibt, daß eine leichtere Abspaltung von Chlorwasserstoff als beim reinen Pinenhydrochlorid nicht mehr erfolgt, ohne oder mit gleichzeitiger oder nachfolgender Behandlung mit polymerisierenden Agenzien, z. B. mäßig konzentrierter Schwefelsäure. — Man kocht 5 g reines, aus Alkohol mehrfach umkristallisiertes Pinenhydrochlorid mit einer gemessenen Menge kohlensäurefreier Normallauge und einer zur Lösung ausreichenden gemessenen Menge Alkohol 30 Minuten lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler, kühlt ab, verdünnt mit einer gemessenen Menge reinen kohlensäurefreien Wassers und titriert mit Normalsäure unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator zurück. Aus dem Verbrauch an Normalalkali berechnet man in üblicher Weise die für die gewählten Versuchsbedingungen gültige Verseifungszahl des reinen Pinenhydrochlorids. Darauf bestimmt man unter gleichen Bedingungen die Verseifungszahl des zu verarbeitenden Produktes. Nach letzterer berechnet man die zur Verseifung erforderliche Menge Sodalösung beliebiger Konzentration. — Ergibt sich beispielsweise bei Bestimmung der Verseifungszahl ein Verbrauch von 10 mg KOH für 1 g Rohprodukt, so verwendet man auf 100 k Rohprodukt etwa 40 k oder mehr an 5proz.

Sodalösung. — Man rührt das Gemisch unter Erwärmen auf 80 bis 100° so lange, bis eine herausgenommene, durch Waschen von anhaftender Soda befreite und ausgeschleuderte Probe keine höhere Verseifungszahl mehr ergibt als reines Pinenhydrochlorid. Ist dieser Punkt bei Anwendung von 40 k Substanz nach etwa 12 bis 24 Stunden erreicht, so läßt man das Gemisch sich scheiden, trennt und wäscht das Produkt in üblicher Weise.

Zur Reinigung von Kienöl werden nach C. Kaas (D. R. P. Nr. 170 543) 100 k Kienöl mit 10 k wässeriger Alkali- oder Erdalkalilösung von 10 Proz. durchgeschüttelt. Nach völliger Trennung der Lauge von dem Öle wird letzteres mit 5 k einer 10proz. alkoholischen Alkalilösung gemischt und 1 Stunde lang auf etwa 100° erwärmt. Hierauf werden 10 *l* Wasser zugemischt und die nun entstandene dunkle Lauge vom Öl abgezogen. Nachdem das Öl noch mit Wasser gewaschen, wird es mit verdünnter Säure, z. B. 0,25 k Salzsäure auf 10 k Wasser, ausgeschüttelt, abermals mit Wasser gewaschen und schließlich mit Dampf oder auf andere Weise destilliert bez. rektifiziert.

Verfahren zur Beseitigung des dem russischen Kienöl anhaftenden brenzlichen Geruchs von E. Heber (D. R. P. Nr. 170 542) ist gekennzeichnet durch die Behandlung des Kienöls mit Permanganat. Man behandelt das einige Stunden über Kalk gerührte und dann mit Wasserdampf destillierte Kienöl unter Umrühren in der Kälte mit einer sauren oder alkalischen, etwa 4 bis 5 Proz., Kaliumpermanganatlösung, bis völlige Entfärbung eingetreten ist. Die Menge des erforderlichen Permanganats, welche etwa 5 bis 10 Proz. vom Gewicht des zu behandelnden Destillats beträgt, wird leicht durch einen Vorversuch ermittelt. Nachdem Entfärbung eingetreten ist, wird mit Wasserdampf abdestilliert, das Öl vom Wasser getrennt und nochmals im Vakuum destilliert.

Verfahren zur Herstellung von Bornylestern der aromatischen Monooxycarbonsäuren der Chemischen Fabrik v. Heyden A.-G. (D. R. P. Nr. 175 097) besteht darin, daß man aromatische Monooxycarbonsäuren mit Terpenen, z. B. Pinen, Camphen und solche enthaltenden Gemischen, wie Terpentinöl, mit oder ohne Zusatz von Kondensationsmitteln erhitzt. — Ein Gemisch gleicher Teile Salicylsäure und französisches Terpentinöl wird unter Rühren auf 110° erhitzt. Diese Temperatur wird während 50 Stunden langsam auf 130° gesteigert. Das Reaktionsprodukt wird zur Entfernung nicht verbrauchter Salicylsäure mit kalter Sodalösung behandelt. Aus dem zurückbleibenden Öl werden die nicht in Reaktion getretenen Teile des Terpentinöls mit Wasserdampf ausgetrieben. Der zurückbleibende Salicylsäureester kann im Vakuum (Siedepunkt 171 bis 173° bei 5 mm) event. unter Zuhilfenahme von Wasserdampf destilliert werden. Er bildet ein im destillierten Zustande farbloses bis schwach gefärbtes Öl von schwachem Geruch und Geschmack. Bei Anwendung von französischem Terpentinöl erhält man dabei im wesentlichen ein Gemisch von Borneol mit wenig Isoborneol.

Man kann an Stelle von Salicylsäure andere Monooxycarbonsäuren der Benzol- und Naphthalinreihe und an Stelle von französischem Terpentinöl andere Terpentinölsorten oder andere pinen- oder camphenhaltige Gemische verwenden. Je reineres Pinen man anwendet, um so reinerer Bornylester entsteht; je reiner das Camphen ist, um so reinere Isobornylester entstehen. Man kann auch Kondensationsmittel zusetzen. — Oder 100 Teile amerikanisches Terpentinöl werden mit 100 Teilen Kresotinsäure während 50 Stunden langsam steigend auf 110 bis 130° erhitzt. Man kann vor dem Erhitzen 3 Teile Borsäure zusetzen. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes geschieht wie oben. — Ein Gemisch gleicher Teile Salicylsäure, amerikanisches Terpentinöl und Eisessig werden 50 Stunden im gelinden Sieden erhalten. Das Reaktionsprodukt wird zur Entfernung der freien Säuren mit kalter Sodalösung behandelt. Aus dem zurückbleibenden Öle werden die nicht in Reaktion getretenen Teile des Terpentinöls und eine geringe Menge Bornyl- und Isobornylacetat mit Wasserdampf abgetrieben. Der zurückbleibende Salicylsäureester kann wie oben weiter gereinigt werden.

Verfahren zur Darstellung von Isoborneol und Borneol aus Camphen, Pinen oder solche Terpene enthaltenden Mischungen der Chemischen Fabrik v. Heyden (D. R. P. Nr. 178 934) ist dadurch gekennzeichnet, daß man diese Ausgangsmaterialien nach Pat. 175 097 durch Erhitzen mit aromatischen Monooxycarbonsäuren in die entsprechenden Ester überführt und diese nach erfolgter Reinigung mit wässerigem Alkali erhitzt. Gleiche Teile Salicylsäure und (französisches) Terpentin werden unter Rühren auf 110° erhitzt. Die Temperatur wird während 50 Stunden langsam auf 130° gesteigert. Das Reaktionsprodukt wird zur Entfernung nicht verbrauchter Salicylsäure mit kalter Sodalösung behandelt. Aus dem zurückbleibenden Öl werden die nicht in Reaktion getretenen Teile des Terpentinöls mit Wasserdampf ausgetrieben. Der Rückstand wird mit der äquivalenten Menge wässeriger Natronlauge gekocht. Das nach dem Erkalten unlöslich abgeschiedene Borneol kann durch Umkristallisieren gereinigt werden. — Oder man verfährt wie vorher, ersetzt aber das Terpentinöl durch Camphen und erhält das Endprodukt Isoborneol vom Schmelzpunkt 212°.

Zur Darstellung von Campher erhitzt die Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. Schering) (D. R. P. Nr. 166 722) 1 g Borneol auf etwa 160° und leitet Sauerstoff darüber. Das Dampfgemisch führt man bei einer Temperatur von etwa 190° über Spiralen aus Kupferdrahtnetz als Kontaktsubstanz derartig, daß es etwa 3 Stunden auf dieser Temperatur bleibt. Das nach dem Erkalten erhaltene Sublimationsprodukt enthält neben unverändertem Borneol, das zu neuen Operationen verwendet wird, 7 bis 8 Proz. Campher. — Bei Anwendung von Platinasbest als Kontaktsubstanz ist die Ausbeute an Campher etwas geringer. — Oder man leitet bei einer Temperatur von etwa 195° Borneoldampf mit einem Sauerstoffstrom von etwa 300 cc die Stunde durch

ein Kupferrohr, das mit Tonscherben als indifferenter Füllmasse beschickt ist. Nach achtstündiger Einwirkung entsteht ein Sublimationsprodukt, das etwa 25 Proz. Campher enthält. (Vgl. J. 1905, 126.)

Verfahren zur Darstellung von Campher durch Oxydation von Isoborneol von Boehringer & Söhne (D. R. P. Nr. 177 290) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxydation des Isoborneols durch Einwirkung von Chlor bei Gegenwart von Wasser bewirkt. 15,4 k Isoborneol, in 16 k Benzol gelöst, werden mit einer Lösung von 7,1 k Chlor in 9 hl Wasser bei gewöhnlicher Temperatur durchgeschüttelt. Nach kurzer Zeit ist das Chlor verbraucht. Beim ruhigen Stehen scheidet sich die benzolische Lösung des Camphers ab und wird dann von der wässerigen Schicht abgehoben.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 177 291) leitet man in eine Lösung von 15,4 k Isoborneol in 40 k Chloroform unter Rühren und äußerer Kühlung 7,1 k Chlor. Es entweicht gasförmige Salzsäure. Wenn die berechnete Chlormenge eingeleitet ist, wäscht man die Lösung mit Wasser und destilliert das Chloroform ab. Der Campher bleibt als kristallinische farblose Masse zurück und kann durch Umlösen, z. B. aus Petroläther, leicht rein erhalten werden.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 179 738) behandelt man in gleicher Weise Borneol mit Chlor.

Zur Herstellung von Borneol aus Pinenchlorhydrat werden nach J. Houben (Ber. deutsch. 1906, 1700) 10 g festes Pinenchlorhydrat in 4 cc absoluten Äthers gelöst und 1,4 g Magnesiumband sowie 0,5 cc Jodmethyl zugefügt. Das Ganze bleibt in einem kleinen Rundkölbchen gut verschlossen in Wasser stehen, bis die Hauptmenge des Metalls aufgezehrt ist, was meistens nach 24 Stunden der Fall ist. Die schmutzig graugelbe, von Magnesiumresten durchsetzte Emulsion gibt man sodann in einen etwa 600 cc fassenden Rundkolben, in welchem 100 g Chlorhydrat, 12,6 g Magnesiumband und 75 cc absoluter Äther sich befinden, und läßt dann wieder wohlverschlossen in kaltem Wasser stehen. Nach 3 bis 4 Tagen, in welchen von Zeit zu Zeit kräftig umgeschüttelt wird, ist nur noch wenig Metall vorhanden. Man gibt nun noch 150 cc Äther hinzu und leitet dann einen getrockneten Strom von Luft oder besser Sauerstoff zu, der die Bildung einer schwer flüssigen, grauen Emulsion bewirkt. Gegen Ende erwärmt man einige Stunden am Rückflußkühler so lange, bis keine Absorption von Sauerstoff mehr zu erwarten ist, auf dem Wasserbade und zersetzt nach dem Erkalten mit Eis und Schwefelsäure. Die ätherische Schicht, die mit den ätherischen Extrakten der wässerigen vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und konzentriert wird, enthält als Hauptprodukt Borneol bis zu 72 Proz. der Theorie, daneben Hydrodicamphen.

Die Darstellung von Campher aus Terpentinöl bespricht O. Schmidt (Chem. Ind. 1906, 241).

Pinenchlorhydrat und Camphenchlorhydrat untersuchte A. Hesse (Ber. deutsch. 1906, 1127), — J. Kondakow

(J. prakt. 1906, 420) die Camphen- und Fenchonabkömmlinge, sowie die Bornyl- und Fenchylalkohole (Chemzg. 1906, 487).

Carvon untersuchten H. Rupe und K. Liechtenhan (Ber. deutsch. 1906, 1119), — E. Knoevenagel und O. Samel (das. S. 677), — F. W. Semmler (das. S. 2577) die Derivate des Fenchons und das ätherische Öl der Eberwurzel (das. S. 726).

Russisches Pfefferminzöl untersuchte J. Schindelmeiser (Chemzg. 1906, 927).

Die Zusammensetzung des Myrrhenöles ist nach K. Lewinsohn (Arch. Pharm. 1906, 412) eine wechselnde, bedingt durch die Herkunft des Myrrhenharzes, die Darstellungsweise des Öles und das Alter desselben. In drei von den vier zur Untersuchung vorliegenden Myrrhenölen ist Cuminaldehyd bis zu 1 Proz. gefunden und mit Natriumbisulfitlösung isoliert worden. Eugenol und geringe Menge m-Kresol ist in allen vier Ölen angetroffen und durch Ausschütteln mit Kalilauge dem Öle entzogen worden.

Die Darstellung des reinen Nerols beschreiben H. v. Soden und W. Treff (Ber. deutsch. 1906, 906), — O. Zeitschel (das. S. 1780) die Darstellung von Nerol aus Linalool.

Zur Untersuchung von Terpentinöl empfiehlt W. Vaubel (Pharmzg. 1906, 257) Bestimmung der Bromzahl. — Utz (Chem. Rev. 1906, 162) ist dagegen.

Den Nachweis von Erdöldestillaten in Terpentinöl bespricht Utz (Apoth. 1906, 399) und R. Böhme (Chemzg. 1906, 633).

Indigo.

Verfahren zur Darstellung von Indigo bez. dessen Leukoverbindungen der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 168302) besteht darin, daß man Indigosulfosäuren in Gegenwart von reduzierenden Substanzen mit Alkalien erhitzt und die erhaltene Leukoverbindung eventuell nach den gebräuchlichen Methoden in Indigo überführt. — In 230 Teile völlig wasserfreies Kalinatron werden bei Luftausschluß unter raschem Umrühren 14 Teile metallisches Natrium und 15,6 Teile Indigocarmin, rein, abwechselnd in kleinen Portionen bei 210° eingetragen. Die Temperatur darf dabei nicht zu rasch steigen. Nach ½stündigem Rühren wird die Schmelze in Wasser gelöst und der Indigo in üblicher Weise mit Luft ausgeblasen. — Oder in 250 Teile Kalinatrongemisch (1 Mol. + 1 Mol.) werden bei Luftausschluß unter Einhaltung von etwa 220 bis 240° 130 Teile Natriumhydrosulfit 70proz. eingetragen, dann 30 Teile Indigocarmin 52proz. = 15,6 Teile, rein, zugefügt. Man rührt noch etwa 3 Stunden, löst dann die Schmelze in Wasser auf, filtriert und scheidet den Indigo durch Oxydation ab. — Oder in 250 Teile Kali oder Natron werden bei 260° in einem Rührkessel 50 Teile etwa 60proz. Eisenpulver eingetragen. Nun fügt man 30 Teile Indigocarmin 52proz. = 15,6 Teile, rein, zu und hierauf nach

und nach weitere 100 Teile Eisenpulver. Dauer der Schmelze 3 bis 4 Stunden. Nach dem bei Ausschluß von Luft erfolgten Lösen der Schmelze in Wasser wird abgesaugt und der Indigo ausgeblasen.

Verfahren zur Darstellung von fein verteiltem, für alle Zwecke unmittelbar verwendbarem Indigo der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 170 978) ist dadurch gekennzeichnet, daß man alkalische Lösungen der Indigoleukoverbindungen bei Gegenwart von fettsauren oder harzsauren Salzen oxydiert. — Eine Lösung von 100 Teilen Indoxylsäure in 2500 Teilen Wasser und der erforderlichen Menge Natronlauge wird mit einer Lösung von 10 Teilen Schmierseife versetzt und kochend heiß durch einen Luftstrom oxydiert. — An Stelle der Schmierseife kann mit demselben Erfolg jedes andere Alkalisalz der Fettsäure- oder Ölsäurereihe oder einer Harzsäure verwendet werden, z. B. der Palmitinsäure, Leinölsäure, Erucasäure, Ricinusölsäure u. s. w. — Eine Lösung von 100 Teilen Indigweiß in der nötigen Menge Alkali und 7000 Teilen Wasser wird unter Zusatz von 30 Teilen Türkischrotöl, gelöst in Wasser, durch einen kräftigen Luftstrom kalt ausgeblasen. Der erhaltene Indigo ist in so feiner Verteilung, daß er durch die Filter geht und erst nach Art des kolloidalen Indigos durch Zusatz von Kochsalz gefällt und filtrierfähig gemacht werden muß.

Verfahren zur Darstellung von Halogenindigweiß und dessen Homologen der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 176 617) ist dadurch gekennzeichnet, daß man zur Reduktion der Halogenindigos Indigweiß oder seine Homologen verwendet. — 100 k einer Indigweißlösung von 20 Proz. werden auf 80 bis 100° erwärmt und unter Umrühren 20 k Bromindigo zugegeben. Nach ungefähr 3 bis 4 Stunden ist die Reaktion vollendet. Man filtriert vom ausgeschiedenen Indigo ab. Die erhaltene Bromindigolösung kann sofort zum Färben verwendet werden. — 50 k Orthotolylindigweiß werden mit 1000 k luftfreiem Wasser angerührt und dann mittels 60 k einer Natronlauge von 40 Bé. in Lösung gebracht. Man erwärmt auf ungefähr 60 bis 70° und trägt unter fortwährendem Rühren 56 k Chlororthotolylindigo ein. Nach 2 Stunden wird vom ausgeschiedenen Orthotolylindigo abfiltriert.

Verfahren zum Reinigen von auf synthetischem Wege hergestelltem Indigo der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 179 351) besteht darin, daß man an Stelle trockenen Indigos (Pat. 148 114) hier Indigo in feuchtem Zustande anwendet und diesen auf Temperaturen von 150° und darüber erhitzt. — Ein Autoklav wird mit Indigoteig von 20 Proz. Reingehalt beschickt und 2 Stunden auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten erweist sich der Indigo als völlig frei von roten Begleitkörpern, wie sich z. B. durch Abkochen desselben mit verdünnter Schwefelsäure ergibt. — Statt Teigware kann ebenso ein hochprozentiger feuchter Preßkuchen verwendet werden und statt 2 Stunden auf 200° kann die Temperatur ohne Änderung des

Erfolges etwa 5 Stunden auf 175° oder 10 Stunden auf 150° gehalten werden.

Verfahren zur Darstellung von Indigofarbstoffen aus ihren Leukoverbindungen der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 178842) besteht darin, daß man die letzteren in wässeriger Lösung bei Gegenwart solcher Mengen von Salzen (mit Ausnahme der fettsauren oder harzsauren Salze) durch Luft oder Sauerstoff oxydiert, daß die erhaltenen Indigofarbstoffe in einer jeden Art von Küpe leicht löslich sind. — In 30 *l* kochendem Wasser werden 3 k der (z. B. nach Pat. 85071) erhaltenen Schmelze gelöst (Lösung von 9° Bé.), alsdann 3 k Soda, calciniert, hinzugefügt, so daß die Lösung 17° Bé. zeigt und der Indigo in üblicher Weise durch Oxydation mit Luft abgeschieden. Der erhaltene Indigo ist tief dunkelblau und leicht löslich in der Küpe. — Statt der nach Pat. 85071 erhältlichen Schmelze können andere Indigoleukoverbindungen sowie Homologe derselben verwendet werden; ferner läßt sich die Soda, deren Menge erheblich variiert werden kann, ganz oder teilweise durch andere Salze, z. B. Kochsalz, Natriumsulfat u. s. w., ersetzen, ohne daß der Erfolg geändert wird.

Verfahren zur Darstellung von Salzen der Formaldehydsulfoxylsäure der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 168729) besteht darin, daß man die Einwirkungsprodukte von Formaldehyd auf Hydrosulfite der fraktionierten Kristallisation, Fällung oder Extraktion in bez. mit Wasser oder besonders mit Wasser enthaltenden und damit mischbaren Alkoholen unterwirft. — Eine konzentrierte Lösung von Natriumhydrosulfit wird so lange mit Formaldehyd versetzt, bis eine Prüfung mit Indigocarminlösung das völlige Verschwinden der Reduktionswirkung in der Kälte anzeigt. Sodann wird die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. 200 Teile des dadurch erhaltenen festen Produkts werden fein gepulvert und zwei bis drei Mal mit Methylalkohol (zweckmäßig bei gelinder Wärme) einige Minuten digeriert. Der unlösliche Anteil besitzt die Eigenschaft, Indigo nicht oder kaum mehr in der Hitze zu reduzieren, während die beim Abdunsten der Extrakte im Vakuum zurückbleibende Verbindung diese Eigenschaft nunmehr in erhöhtem Maße besitzt.

Verfahren zur Herstellung von chlorierten Indigofarbstoffen der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 167771) besteht darin, daß man Indigosalze (Hydrochloride, Sulfate) bez. Salze der Homologen des Indigos unter Ausschluß von Wasser, zweckmäßig unter Anwendung wasserfreier Verdünnungsmittel und bei Anwesenheit überschüssiger trockener Mineralsäure, mit Chlor unter Kühlung bei gewöhnlichem Druck oder unter Druck chloriert. — Es wird z. B. in einem mit Kühlmantel für Kühllauge und mit Rührvorrichtung versehenen Gefäß eine Suspension von fein verteiltem trockenen Indigo, z. B. 262 Teile Indigo oder 276 Teile Tolylindigo in

Tetrachlorkohlenstoff oder einem Gemisch von Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff bez. Nitrobenzol, konzentrierte Schwefelsäure u. s. w., bei niederer Temperatur mit trockenem Salzsäuregas stark gesättigt, zweckmäßig unter Druck. In den so gebildeten Brei von salzsaurem Indigo bez. vom Gemisch von salzsaurem und schwefelsaurem Indigo werden unter Kühlung etwa 71 bis 178 Teile Chlor eingeleitet, bis der gewünschte Chlorierungsgrad (auf Mono- oder Dichlorindigo berechnet) erreicht ist. Das Chlor kann als solches oder mit Luft, Kohlendioxyd u. s. w. verdünnt, mit oder ohne Druck zur Anwendung kommen. Auch können bei dem Verfahren mittels Chlor und überschüssiger wasserfreier Mineralsäure die üblichen Überträger, welche die Einwirkung des Chlors (besonders bei niederer Temperatur) erleichtern, zur Anwendung kommen. — Oder 1,3 Teile Indigo werden mit etwa 12 Teilen Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff u. s. w. mittels Schnellrührers verrührt und allmählich mit 0,5 bis 1 Teil Schwefelsäuremonohydrat versetzt. Man leitet unter fortwährendem Rühren etwa 1,5 Teile (4 Atome) oder, wenn schwächere Chlorierung erwünscht ist, entsprechend weniger Chlor ein, wobei man entweder kühlt oder die Temperatur durch langsames Einleiten des Chlors oder Anwendung von verdünntem Chlor in angemessenen Grenzen, z. B. 0 bis 25°, hält. Der chlorierte Indigo wird durch Absaugen von der Lauge getrennt.

Verfahren zur Darstellung von Chlorindigo derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 167 830) besteht darin, daß man trockenen, in indifferenten Lösungsmitteln, wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff, suspendierten Indigo oder trockene Indigosalze mit Chlor, bei gewöhnlichem oder bei erhöhtem Druck, unter Mitwirkung von Chlorüberträgern, wie z. B. Jod, behandelt. — In etwa 50 *l* Tetrachlorkohlenstoff werden etwa 0,1 k Jod gelöst. In diese Lösung werden 4 k trockener, reiner, künstlicher Indigo gebracht und die Flüssigkeit mittels eines energisch wirkenden Rührers durchgerührt. Unter fortwährendem energischen Rühren und unter Kühlung mit einer Mischung von Kochsalz und Eis wird nun die berechnete, z. B. aus Braunstein und Salzsäure entwickelte, zur Bildung von Dichlorindigo genügende Menge Chlor eingeleitet. Wenn alles Chlor verbraucht ist, wird der entstandene Chlorindigo abfiltriert, mit etwas Chlorkohlenstoff gewaschen und getrocknet. — Man kann auch Chlor unter Druck auf eine Indigo-Tetrachlorkohlenstoff-Paste unter Zusatz eines Überträgers (je nach der Verdünnung unter mehr oder weniger starker Kühlung, z. B. wesentlich unter 0°) einwirken lassen. An Stelle von Indigobase können auch trockene Indigosalze, z. B. Sulfat, Hydrochlorid, verwendet werden, in letzterem Falle kann auch mit trockenem Salzsäuregas unter Druck gearbeitet werden. — Man erhält so den chlorierten Indigo in Gestalt eines dunkelblauen, in der Regel nicht mehr metallisch glänzenden Pulvers. Das erhaltene Produkt färbt je nach dem Grade der Chlorierung in um so röteren und leuchtenderen Tönen; bei einem Chlorgehalt, der etwa demjenigen des Dichlorindigos entspricht, färbt der chlorierte Indigo sehr ähnlich

dem aus m-Chlornitrobenzaldehyd erhältlichen synthetischen Dichlorindigo.

Verfahren zur Herstellung von chlorierten Indigofarbstoffen der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 168 683) besteht darin, daß man Indigweiß oder Indigo mit Sulfurylchlorid behandelt. — 350 Teile Indigweiß (welches zweckmäßig etwas trockenes Hydrosulfit NF enthält) werden mit 2000 Teilen Tetrachlorkohlenstoff oder einem anderen geeigneten indifferenten flüssigen Verdünnungsmittel, wie z. B. Schwefelkohlenstoff u. s. w., verrührt und unter Umrühren mit 675 Teilen Sulfurylchlorid versetzt. Man läßt unter häufigem Umrühren so lange bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis alles Sulfurylchlorid verschwunden ist. Das Chlorierungsprodukt wird durch Absaugen oder Abdestillieren des Lösungsmittels von letzterem getrennt. — Will man ein schwächer chloriertes Produkt herstellen, so verwendet man entsprechend weniger Sulfurylchlorid. Auch kann man das indifferente Lösungsmittel gänzlich weglassen und gasförmiges Sulfurylchlorid zur Anwendung bringen, und zwar entweder direkt auf Indigweiß oder Indigo oder auf mit festen Verdünnungsmitteln, wie Natriumsulfat, Eisensulfat u. s. w., versetztes Indigweiß oder Indigo. Überträger, wie Jod u. s. w., sind bei der Einwirkung des Sulfurylchlorids nicht unbedingt erforderlich, können aber zugesetzt werden. — 27 Teile Indigo werden in etwa 200 cc Tetrachlorkohlenstoff verteilt und z. B. mit 68 Teilen Sulfurylchlorid versetzt. Man läßt so lange bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis alles Sulfurylchlorid verschwunden ist. Das Chlorierungsprodukt wird in üblicher Weise isoliert. Die so erhaltenen chlorierten Indigos färben je nach dem Grade der Chlorierung röter und klarer als Indigo, und zwar mit ähnlicher Nuance wie die entsprechenden bromierten Produkte.

Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Farbstoffe der Indigoreihe derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 177 295) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Indoxyl oder dessen Homologe oder im Indolring carboxylierte Indoxyle in alkalischer Lösung auf Oxyhydrochinon oder dessen Homologe einwirken läßt und die so entstehenden Leukokörper der Oxydation unterwirft. — 126 Teile Oxyhydrochinon werden in der 50- bis 100fachen Menge Wasser gelöst und 133 Teile Indoxyl, zweckmäßig in Form einer Indoxyl-Alkalischmelze zugegeben. Arbeitet man mit reinem Indoxyl, so ist ein Zusatz von etwa 350 Teilen Natronlauge von 40° Bé. erforderlich. Die so entstandene Leukolösung wird unter Rühren durch Einblasen von Luft oxydiert, bis die anfangs blaugrüne Farbe in eine mehr moosgrüne übergegangen ist. Man säuert mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure an, filtriert den ausgeschiedenen Farbstoff ab und wäscht ihn mit Wasser zur Entfernung der überschüssigen Säure. Der Farbstoff färbt Wolle aus saurem Bade mit blauschwarzen Tönen an, die beim Nachbehandeln mit Fluorchrom in grünschwarz, mit Bichromat in braun umschlagen. Beim Auffärben auf vorchromierte Wolle werden direkt die grün-

schwarzen Farbtöne erhalten. — Zu einer Lösung von 126 Teilen Oxyhydrochinon in der 50- bis 100fachen Menge Wasser setzt man 147 Teile Methylindoxyl und 350 Teile Natronlauge von 40° Bé. An Stelle des Methylindoxyl verwendet man zweckmäßig eine aus Tolylglycin nach bekanntem Verfahren hergestellte Indoxylschmelze, wobei der Alkalizusatz wegfällt. Nachdem alles in Lösung gegangen, läßt man unter Rühren und Luftabschluß eine Lösung von 230 bis 240 Teilen Ammoniumpersulfat in Wasser langsam zufließen. — Oder 177 g Indoxylsäure werden in der 30fachen Menge Wasser suspendiert, 126 g Oxyhydrochinon zugegeben; nach Zusatz von 200 g Soda calc. schickt man unter Rühren einen Strom von etwa 10 Amp. durch die Flüssigkeit, indem man zweckmäßig als Anode eine Eisenelektrode anwendet, bis ungefähr 60 Amp.-Stunden verbraucht sind (etwas mehr als die einem Sauerstoffatom entsprechende Menge). Ein Teil des Farbstoffes hat sich während der Oxydation unter Schäumen und Kohlensäureentwickelung ausgeschieden. Zweckmäßig bringt man ihn durch Zusatz von Natronlauge in Lösung, filtriert die Lösung und fällt den Farbstoff durch Zusatz von Säure. — Statt der Eisenelektrode kann man auch andere Metallelektroden, z. B. solche aus Platin verwenden; auch kann man der zu oxydierenden Flüssigkeit Sauerstoffüberträger, wie Ferrocyankalium u. s. w., zusetzen. — Ersetzt man in obigen Beispielen das Oxyhydrochinon durch seine Homologen, z. B. Trioxytoluol oder Trioxyxylol, so erhält man Farbstoffe, welche in ihren Eigenschaften mit den beschriebenen übereinstimmen. — Das erwähnte Persulfat kann durch andere Oxydationsmittel ersetzt werden, so z. B. durch unterchlorigsaure und unterbromigsaure Alkali- und Erdalkalisalze, durch Perborate, Percarbonate u. s. w.

Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Farbstoffe der Indigoreihe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 177296) ist dadurch gekennzeichnet, daß man o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon oder dessen Homologe oder Substitutionsprodukte, bez. die Gemenge der entsprechenden o-Nitrobenzaldehyde mit Aceton, welche unter der Einwirkung von alkalischen Kondensationsmitteln Milchsäureketone liefern, mit Oxyhydrochinon oder dessen Homologen in Gegenwart von Alkalien in Wechselwirkung bringt. — 209 Teile o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon werden in 10000 Teilen heißem Wasser gelöst und nach dem Abkühlen und Zugabe von 126 Teilen Oxyhydrochinon mit etwa 350 Teilen Natronlauge von 40° versetzt. Nachdem das Gemisch unter Luftabschluß einige Zeit gestanden hat, entfernt man etwa ausgeschiedene Spuren von Indigo durch Filtrieren, säuert die alkalische Lösung mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure an und filtriert den ausgeschiedenen Farbstoff ab, den man dann noch zur Entfernung der überschüssigen Säure mit Wasser wäscht. — Es läßt sich das o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon durch äquivalente Mengen seiner Homologen, wie o-Nitropiperonylmilchsäuremethylketon,

9*

o-Nitro-p-tolylmilchsäuremethylketon u. s. w., oder Substitutionsprodukte, wie o-Nitro-p-bromphenylmilchsäuremethylketon u. s. w., ersetzen. Der Verlauf der Reaktion und die Isolierung der Farbstoffe sind die gleichen wie oben angegeben. — Oder in eine Lösung von 151 Teilen o-Nitrobenzaldehyd in 2000 Teilen Aceton und 2000 Teilen Wasser läßt man unter Rühren und Kühlen langsam so viel verdünnte Natronlauge einlaufen, bis sich eben Indigo abzuscheiden beginnt. Dann gibt man 126 Teile Oxyhydrochinon zu, und wenn dieses in Lösung gegangen, etwa 350 Teile Natronlauge von 40° Bé. Nachdem das Gemisch unter Luftabschluß einige Zeit gestanden hat, verdünnt man mit Wasser, filtriert von der geringen Menge Indigo ab, säuert das Filtrat an, und isoliert den Farbstoff durch Abfiltrieren und Auswaschen mit Wasser. — Ersetzt man in obigen Beispielen das Oxyhydrochinon durch seine Homologen, z. B. Trioxytoluol, Trioxyxylol, so erhält man Farbstoffe, welche in ihren Eigenschaften mit den beschriebenen im wesentlichen übereinstimmen.

Verfahren zur Darstellung von Indigo aus α-Isatinanilid von A. Rahtjen (D. R. P. Nr. 175423) ist dadurch gekennzeichnet, daß man auf α-Isatinanilid in passender, neutraler oder schwach alkalischer Lösung oder Suspension Schwefelwasserstoff einwirken läßt, und zwar: a) in der Wärme, so daß sofortige Abscheidung des Indigos erfolgt, oder b) bei niederer Temperatur, worauf man die erhaltenen Zwischenprodukte (α-Thioisatin oder Reduktionsprodukte desselben) 1. durch Erhitzen, wenn erforderlich, unter weiterem Einleiten von Schwefelwasserstoff, 2. durch Oxydationsmittel, 3. durch Säuren, 4. durch Alkalien, 5. durch Behandlung mit Luft oder anderen Oxydationsmitteln in Gegenwart von Alkalien oder Säuren in Indigo überführt. — Es werden z. B. 10 Teile α-Isatinanilid in 30 bis 40 Teilen Sprit gelöst und in die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff nahezu bis zur Entfärbung eingeleitet. Es wird mit Wasser verdünnt und durch Einleiten von Luft der Indigo gefällt. — Zunächst wird die Lösung, wie im I. Beispiel beschrieben, behandelt, worauf der Indigo durch Zugabe von Schwefelsäure, Salpetersäure oder anderen Säuren abgeschieden wird. — Oder die Lösung von α-Isatinanilid wird nach Beispiel I mit Schwefelwasserstoff reduziert und durch Zusatz von Spuren von Ammoniak, Natron, Soda oder ähnlichen alkalisch reagierenden Mitteln der Indigo abgeschieden. — Oder in eine siedende Lösung von α-Isatinanilid in Sprit oder Aceton, Schwefelkohlenstoff, Benzol oder ähnlichen geeigneten Lösungsmitteln, oder in wässerigem Alkohol, wird bis zur Entfärbung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es scheidet sich Indigo in kristallinischer Form quantitativ ab.

Verfahren zur Darstellung eines festen, vollkommen löslichen und unmittelbar verwendbaren Produktes aus Indigo und Schwefelsäure von B. W. Gerland (D. R. P. Nr. 180 097) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Indigo mit der gleichen bis doppelten Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure versetzt und das Gemisch auf 120 bis 130° erhitzt wird. — 100 Teile trockener,

gereinigter und gepulverter natürlicher oder synthetischer Indigo werden mit 100 bis 105 Teilen starker Handelsschwefelsäure kalt oder lauwarm innigst verrührt, und die Mischung unter Rühren langsam auf 120 bis 130° erhitzt. Die Bildung der Sulfosäure findet unter Wärmeentwickelung statt, so daß die Temperatur auf 140° steigen kann. Die Masse wird dabei sehr steif und beim Erkalten hart. Der so gewonnene lösliche Indigo besteht aus Indigodisulfosäure mit kleinen Mengen Indigomonosulfosäure. — Die Bildung dieser verunreinigenden Säure wird verhindert und der Indigo vollständig in die Disulfosäure übergeführt, wenn die Menge der Schwefelsäure etwas vergrößert wird. Man wendet alsdann beispielsweise Mischungen von 100 Teilen Indigo mit 150 bis 200 Teilen Schwefelsäure an.

Molekulargröße des Indigos. E. Beckmann und W. Gabel (Ber. deutsch. 1906, 2611) finden, daß Indigo bei der Siedemethode in allen verwendeten Lösungsmitteln, Chinolin, Anilin, Phenol, p-Toluidin, das einfache Molekulargewicht liefert, ebenso bei der Gefriermethode in Anilin und Phenol. Nur gefrierendes p-Toluidin hat zu Doppelmolekülen von Indigo geführt. Beim Siedepunkt des p-Toluidins sind diese aber bereits wieder in einzelne Moleküle auseinander gefallen.

Zur Herstellung von Indigo aus Chinolin wird nach H. Decker und C. Kopp (Ber. deutsch. 1906, 72) das Chloressigesteradditionsprodukt mit der genügenden Menge Permanganat in der Wärme oxydiert, das mit freiem Alkali versetzte Filtrat abgedampft und auf 200° erwärmt. Die Schmelze verhält sich nun wie die Phenylglycincarbonsäureschmelze bei der bekannten technischen Synthese des Indigos.

Schwefelhaltige Analoga der Indigogruppe bespricht P. Friedländer (Ber. deutsch. 1906, 1060).

Die Bestimmung des Indigos in Handelsindigo und in Indigo liefernden Pflanzen besprechen W. P. Bloxam (J. Chemical 1906, 735), C. Bergtheil und R. W. Briggs (das. S. 729) und C. Rawson (J. Dyers 1906, 306; Chemzg. 1906, 367).

Die Indigo-Ausfuhr Britisch-Indiens betrug in cwts.:

	aus Kalkutta	aus Madras	aus anderen Häfen	Zusammen
1895/96	111 714	62 425	13 198	187 337
1896/97	109 001	43 680	16 842	169 523
1897/98	71 364	48 165	14 320	133 849
1898/99	81 779	42 760	10 648	135 187
1899/1900	59 078	39 853	12 489	111 420
1900/01	71 637	18 940	11 914	102 491
1901/02	55 038	25 400	9 312	89 750
1902/03	29 403	32 242	3 732	65 377
1903/04	29 858	24 414	6 138	60 410
1904/05	30 029	11 901	7 322	49 252
1905/06	19 062	7 756	4 368	31 186

Schwefelfarbstoffe.

Verfahren zur Darstellung eines gelben Schwefelfarbstoffes der Akt.-Ges. für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 166 865) ist dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung von Acet-p-toluidin mit Benzidin und Schwefel auf höhere Temperatur erhitzt wird. — Eine Mischung von 15 Teilen Acet-p-toluidin, 18,4 Teilen Benzidin und 90 Teilen Schwefel wird im Ölbade langsam auf 220 bis 240° erhitzt und diese Temperatur noch etwa 5 Stunden eingehalten. Nach dem Erkalten wird die gepulverte Schmelze in einer konzentrierten Lösung aus 240 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium und 90 Teilen Wasser in der Siedehitze gelöst, die Farblösung durch Filtrieren von geringen Mengen Unlöslichem getrennt und aus der Lösung der Farbstoff durch Aussalzen oder durch Einblasen von Luft abgeschieden. Das so erhaltene Produkt bildet nach dem Trocknen und Pulverisieren ein gelbes Pulver, welches in Schwefelnatrium, namentlich beim Erwärmen, leicht löslich ist. Der Farbstoff erzeugt auf ungebeizter Baumwolle goldgelbe, waschechte Färbungen, deren Nuance durch eine Nachbehandlung mit Oxydationsmitteln eine mehr reingelbe wird. — Die Mengenverhältnisse der Stoffe können innerhalb weiter Grenzen abgeändert werden, ohne das Resultat wesentlich zu beeinflussen.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 166 981) wurde gefunden, daß sich in diesem Verfahren das Acet-p-toluidin durch Acet-o-toluidin ersetzen läßt.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 171 118) wurde gefunden, daß das Verfahren sich auch auf das Acet-m-toluidin ausdehnen läßt. Erhitzt man nämlich eine Mischung von Acet-m-toluidin mit Benzidin und Schwefel auf höhere Temperaturen, so erhält man einen gelben, direkt färbenden Schwefelfarbstoff.

Zur Darstellung gelber Schwefelfarbstoffe schmilzt die Akt.-Ges. für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 167 820) Gemenge von Diformyl-m-toluylendiamin und p-Phenylendiamin mit Schwefel bei höherer Temperatur. Es werden z. B. 40 Teile Schwefel, 6,4 Teile p-Phenylendiamin (1 Mol.) und 9 Teile Diformyl-m-toluylendiamin (1 Mol.) zusammengeschmolzen und die Temperatur allmählich auf 250° gesteigert; man erhitzt bei dieser Temperatur so lange, bis die Schwefelwasserstoffentwickelung vollständig aufgehört hat. Das erhaltene Rohprodukt löst sich leicht in verdünnter Schwefelnatriumlösung und färbt Baumwolle orangegelb. — 30 Teile Schwefel, 2,7 Teile p-Phenylendiamin (1 Mol.) und 8,9 Teile Diformyl-m-toluylendiamin (2 Mol.) werden bei 220 bis 230° verschmolzen. Der erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle in kräftigen, sehr lebhaften gelben Tönen an. — 50 Teile Schwefel, 10,8 Teile p-Phenylendiamin (2 Mol.) und 8,9 Teile Diformyl-m-toluylendiamin (1 Mol.) werden bei 220 bis 230° verschmolzen. Der Farbstoff färbt Baumwolle in etwas grünstichigeren Tönen als die beiden vorher beschriebenen Farbstoffe.

Verfahren zur Darstellung brauner Schwefelfarbstoffe durch Verschmelzen einer Mischung von m-Phenylendiamin und m-Toluylendiamin mit Schwefel bei höheren Temperaturen und Nachbehandlung der direkt erhaltenen Schmelzprodukte mit Schwefelnatrium der Akt.-Ges. für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 170 475). Eine Mischung von 50 Teilen Schwefel, 12 Teilen m-Toluylendiamin und 11 Teilen m-Phenylendiamin wird allmählich auf 250° erhitzt, wobei eine lebhafte Schwefelwasserstoffentwickelung eintritt. Die Schmelze wird dann bei der genannten Temperatur so lange gehalten, bis sie bröckelig geworden ist, was etwa 3 bis 4 Stunden in Anspruch nimmt. Die erkaltete Masse wird gut gepulvert und dann bei etwa 80° in 90 Teile geschmolzenen kristallisierten Schwefelnatriums eingetragen. Man steigert alsdann die Temperatur allmählich auf 110 bis 120° und behält diese Temperatur so lange bei, bis sich eine Probe der Schmelze glatt in Wasser löst. Sobald dieser Punkt eingetreten ist, wird die Schmelze in Wasser gelöst und der Farbstoff aus der Lösung durch Säurezusatz gefällt. Er wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Produkt färbt ungebeizte Baumwolle aus schwefelnatriumhaltigem Bade in klaren gelbbraunen Tönen von vorzüglicher Waschechtheit. — Man erhitzt eine Mischung von 40 Teilen Schwefel, 12 Teilen m-Toluylendiamin und 6 Teilen m-Phenylendiamin allmählich auf 250° und verfährt im übrigen, wie im Beispiel I angegeben ist. Das Schmelzprodukt wird mit 80 Teilen Schwefelnatrium nachgeschmolzen, indem man ebenfalls in der im I. Beispiel beschriebenen Weise hierbei verfährt. Das hierdurch erhaltene Produkt färbt Baumwolle in etwas röterer, aber sehr klarer gelbbrauner Nuance an, welche gleichfalls von vorzüglicher Waschechtheit ist.

Verfahren zur Herstellung gelber bis orangefarbener Schwefelfarbstoffe der Akt.-Ges. für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 170 476) besteht darin, daß man Gemenge von Diformylbenzidin und m-Toluylendiamin mit Schwefel auf höhere Temperatur erhitzt. — 40 Teile Schwefel, 6 Teile Diformylbenzidin und 6 Teile m-Toluylendiamin werden zusammengeschmolzen und die Temperatur der Schmelze bis auf 220 bis 230° gesteigert; man hält bei dieser Temperatur etwa 2 Stunden. Die gut gemahlene Schmelze ist direkt in Schwefelnatrium löslich und kann in dieser Form als Farbstoff verwendet werden. Er erzeugt auf ungebeizter Baumwolle orangegelbe Färbungen von bemerkenswerter Waschechtheit. — 30 Teile Schwefel, 10 Teile Diformylbenzidin, 5 Teile m-Toluylendiamin werden bei 220 bis 230° zusammen 1 Stunde geschmolzen. Der so erhaltene Farbstoff gleicht in allen seinen Eigenschaften dem im I. Beispiel beschriebenen; seine Nuance ist etwas gelber. — Die nach den vorstehenden Beispielen erhaltenen beiden Produkte zeigen im wesentlichen die gleichen Eigenschaften. Sie sind unlöslich in Wasser und in Alkohol; in Natronlauge lösen sie sich mit gelber Farbe.

Verfahren zur Darstellung gelber Schwefelfarbstoffe der Akt.-Ges. für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 171 871) besteht darin, daß man Schwefel bei Gegenwart oder Ausschluß eines geeigneten Verdünnungsmittels einwirken läßt auf das Reaktionsprodukt, welches durch Einwirkung von 2 Mol. Schwefelkohlenstoff auf 1 Mol. Toluylendiamin in siedender alkoholischer Lösung entsteht. — In 60 k Schwefel werden bei 140° 30 k des erwähnten Reaktionsproduktes eingetragen; die Temperatur wird alsdann auf 210 bis 220° gebracht und die Masse bei dieser Temperatur etwa 5 Stunden erhitzt. Die erhaltene Reaktionsmasse kann nach vorhergehendem Pulverisieren direkt zum Färben benutzt werden; sie löst sich in kochender Schwefelnatriumlösung mit goldgelber Farbe auf. Auf Baumwolle erzeugt der Farbstoff in salz- und schwefelalkalihaltiger Flotte gelbe Töne von bemerkenswerter Echtheit. — Man trägt in 80 k Schwefel bei 140° ein Gemisch von 20 k des erwähnten Produkts und 20 k Benzidin ein und verfährt dann weiter wie im I. Beispiel beschrieben. Der entstehende Farbstoff löst sich in kochender Schwefelnatriumlösung mit ähnlicher Farbe auf wie derjenige des I. Beispiels. Er färbt Baumwolle in etwas grünlichgelberen Tönen als derjenige des I. Beispiels. An Stelle des Benzidins können andere Verdünnungsmittel Anwendung finden, welche für solche Zwecke sich eignen. Die Aufarbeitung der Rohschmelze kann selbstverständlich auch in der Weise geschehen, daß man dieselbe in Schwefelnatriumlösung löst und entweder durch Einblasen von Luft oder durch Zusatz von Säure den Farbstoff ausfällt.

Verfahren zur Darstellung blauer bis blaugrüner, substantiver schwefelhaltiger Farbstoffe der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 167 012) besteht darin, daß man 1. Benzochinon oder Halogenderivate desselben, 2. Thiosulfate, Schwefelalkali, Schwefelwasserstoff, Rhodanalkali oder andere zur Einführung von Schwefel geeignete Mittel, 3. mono- und asymmetrisch dialkylierte p-Diaminthiosulfonsäuren bez. die entsprechende Mercaptane oder Disulfide oder im Fall der Anwesenheit von Thiosulfaten die korrespondierenden Paradiamine in verschiedenartiger Reihenfolge aufeinander einwirken läßt und die intermediären Produkte durch Behandeln mit Alkalien oder Schwefelalkalien in die Farbstoffe bez. deren Leukoverbindungen überführt. — Zu einer Lösüng von 240 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium in 500 Teilen Wasser gibt man bei gewöhnlicher Temperatur 60 Teile feinstgepulvertes Chloranil und rührt, bis eine klare, gelbbraune Lösung entstanden ist. Unter Eiskühlung läßt man dann 250 Teile Salzsäure 20° Bé. einfließen, wobei ein hellgelber Niederschlag entsteht, den man sofort absaugt und mit kaltem Wasser auswäscht. — Zur Farbstoffdarstellung löst man obigen Niederschlag, am besten ohne vorher zu trocknen, in 45,5 Teilen Natronlauge 40° Bé. und 500 Teilen Wasser und gibt dazu eine Lösung von 60 Teilen Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfonsäure in 45,5 Teilen Natronlauge 40° Bé. und 500 Teilen

Wasser. Beim Erhitzen dieser klaren grünblauen Mischung scheidet sich der Farbstoff in Form eines blauen Pulvers ab. Er ist unlöslich in Alkalien, etwas löslich mit blauer Farbe in Wasser, Aceton und Eisessig. Schwefelsäure löst ihn mit blauer Farbe, in wässerigem Schwefelalkali ist er gleichfalls löslich und färbt aus dieser Lösung Baumwolle bei niedriger Temperatur rötlich blau, bei Siedehitze blaugrün an. — Oder 14 Teile Chloranil werden mit 100 Teilen Spiritus und 100 Teilen Wasser angerührt und bei 35 bis 40° eine Lösung von 42 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium in 10 Teilen Glycerin und 100 Teilen Wasser zugetropft. In die entstandene gelbbraune Lösung des geschwefelten Chloranilderivates läßt man eine Lösung von 12,5 Teilen Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfonsäure in 25 Teilen Spiritus, 50 Teilen Wasser und 6 Teilen Ammoniak (20proz.) einfließen. Die gelbbräunlich gefärbte Mischung, welche lebhaft mit blauer Farbe küpt, wird jetzt auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Nach etwa 20 Minuten tritt Reaktion unter Abscheidung des Farbstoffs bez. seiner Leukoverbindung ein. Die Reaktion ist im kleinen nach etwa 1 Stunde beendet; der vollkommen abgeschiedene Farbstoff wird nunmehr abgesaugt, gewaschen und getrocknet. — Derselbe stellt ein violettschwarzes, in Aceton unlösliches Pulver dar, welches in Schwefelsäure und etwas in heißem Wasser mit blauer Farbe löslich ist, in wässerigem Schwefelnatrium löst er sich auf und färbt aus dieser Lösung Baumwolle echt in grünlichblauen Tönen an.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 178940) bringt man die gemäß Pat. 175070 erhältlichen fertigen Thioderivate der Hydrochinone mit mono- und asymmetrisch dialkylierten p-Diaminthiosulfonsäuren in Reaktion. — 105 Teile hydrochinonmonothiosulfonsaures Kalium werden in 500 Teilen Wasser gelöst und mit einer Lösung von 100 Teilen Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfonsäure in 500 Teilen Wasser und 60 Teilen Natronlauge von 40° Bé. kalt vermischt. Das Gemisch läßt man innerhalb einer Stunde in eine auf 60 bis 70° gehaltene Lösung von 160 Teilen Ätznatron in 500 Teilen Wasser einlaufen. Hiernach wird noch eine Stunde auf 60 bis 70° erwärmt und dann in die fast farblose, nur an der Oberfläche blaue Häute abscheidende Lösung Luft eingeblasen. Nach beendigter Oxydation versetzt man mit 370 Teilen Salzsäure von 19° Bé., saugt ab, wäscht mit wenig Wasser nach und trocknet. Der getrocknete Farbstoff ist ein violettes Pulver, das sich in Aceton und Eisessig kaum, etwas mehr mit blauvioletter Farbe in heißem Nitrobenzol löst. In heißem Wasser löst er sich nicht, geht dagegen auf Zusatz von Natronlauge völlig mit rotstichig blauer Farbe in Lösung. In warmer Schwefelnatriumlösung löst sich der Farbstoff mit bräunlicher Farbe. Die Lösung bildet an der Luft sehr schnell blaue Häute.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 179225) nimmt man zur Darstellung von Farbstoffen, welche die Gruppe-S.R (worin R ein Säureradikal ist) enthalten, die Einwirkung der Reaktionsprodukte aus Chinonen

und Thiosulfaten oder anderen zur Einführung von Schwefel geeigneten Mitteln, soweit dieselben die Gruppe-S.R enthalten, oder der gemäß Pat. 175 070 erhältlichen fertigen Thioderivate der Hydrochinone auf mono- oder asymmetrisch dialkylierte p-Diaminthiosulfonsäuren in Gegenwart von milde wirkenden Kondensationsmitteln vor, wonach die entstandenen Farbstoffe ev. durch Behandlung mit Reduktions- oder Verseifungsmitteln in substantive Schwefelfarbstoffe übergeführt werden. — Es werden z. B. 32 Teile 2.6-dichlorhydrochinonmonothiosulfonsaures Natrium und 25 Teile Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfonsäure mit 500 Teilen Wasser übergossen, alsdann fügt man unter Ausschluß der Luft bei 0° bis 5° eine Lösung von 40 Teilen Ätznatron in 200 Teilen Wasser zu. Es entsteht eine grünlich gelbe Lösung, welche allmählich schwach violettblau wird. Nach 5 Stunden versetzt man mit 185 Teilen 30proz. Essigsäure und filtriert den grünlichblauen Niederschlag, der sich an der Luft schnell oberflächlich dunkel färbt, ab. Der Rückstand wird mit 4000 Teilen heißem Wasser und 11 Teilen calcinierter Soda digeriert und heiß filtriert. Es bleibt eine geringe Menge von substantivem Schwefelfarbstoff zurück, während der neue Farbstoff in Form seiner Leukoverbindung in Lösung geht und aus dem Filtrat durch Ausblasen mit Luft und Aussalzen gewonnen werden kann. Der abfiltrierte und getrocknete Farbstoff bildet ein violettes Pulver, welches beim Verreiben Metallglanz annimmt. Er ist in kaltem Wasser mit leuchtend grünlichblauer Farbe löslich; die Lösung wird auf Zusatz von wenig Natronlauge violetter. Aus seinen Lösungen läßt sich das Produkt durch überschüssige Natronlauge, Soda oder Kochsalz als Natronsalz fällen, welches, aus verdünnter Kochsalzlösung umkristallisiert, feine bronzierende Nadeln bildet. Durch Säuren wird aus den Lösungen des Natronsalzes die freie in Wasser sehr schwer lösliche Farbsäure gefällt. Der Farbstoff färbt aus saurem Bade Wolle, aus schwefelalkalischem Bade Baumwolle in reinblauen Tönen an. In Schwefelnatrium löst er sich in der Hitze mit blaßgelber Farbe; oxydiert man diese Lösung durch Einblasen von Luft, so scheiden sich blaue Flocken ab, die nicht mehr in Wasser glatt löslich sind und alle typischen Eigenschaften eines Schwefelfarbstoffs zeigen. Eine solche Umwandlung tritt auch beim Behandeln mit heißen Mineralsäuren ein.

Verfahren zur Darstellung von blauen Schwefelfarbstoffen, welche von wässerigen Schwefelalkalien nicht unter Bildung blau oder violett gefärbter Lösungen aufgenommen werden, der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D.R.P. Nr. 178 089) besteht darin, daß man die Alkalisalze von p-Amino-p_1-oxydiarylaminen oder deren Homologen mit Schwefel allein behandelt. — Es werden z. B. 26,9 Teile trockenes p-Amino-p_1-oxy-m_1-m_1-dichlordiphenylamin in eine Lösung von 4 Teilen Ätznatron und 10 Teilen Wasser eingetragen, welche sich in einem offenen Kessel befindet, der durch ein auf 160 bis 165° erhitztes Ölbad erwärmt ist. Nach einiger Zeit werden 18,5 Teile Schwefel eingetragen, und man hält alsdann die Innentemperatur der

homogenen, allmählich zäher werdenden Masse etwa 4 bis 5 Stunden bei 140 bis 142°. Die Schmelze wird alsdann in der Wärme mit einer verdünnten Lösung von 60 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium, zweckmäßig unter Zusatz von wenig Natronlauge, aufgenommen und der Farbstoff in der Wärme durch Luft ausgeblasen. Der ausgeschiedene Farbstoff wird heiß abfiltriert und mit heißem Wasser nachgewaschen. Der trockene Farbstoff bildet ein kupferglänzendes Pulver, das sich in kaltem Schwefelnatrium wenig und langsam, in heißem leichter auflöst, in beiden Fällen unter sofortiger Bildung einer farblosen bez. schwach gelblichgrünen Küpe, aus der sich an der Luft sofort wieder der Farbstoff abscheidet. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle aus schwefelalkalischem Bade besonders in der Wärme in rotstichigen blauen Tönen an. — 23 Teile p-Aminoxylyl-p_1-oxyphenylamin werden, wie im I. Beispiel beschrieben, in eine Lösung von 4 Teilen Ätznatron in 10 Teilen Wasser, die sich in einem offenen, durch Ölbad geheitzten Kessel befinden, eingetragen. Die Masse wird rasch dickflüssig und alsdann mit 18 Teilen Schwefel versetzt. Nach kurzer Zeit bildet sich eine homogene Schmelze, die lebhaft Schwefelwasserstoff entwickelt und allmählich zähflüssig wird. Wenn die Temperatur auf 140° gestiegen ist, wird die Schmelze in einen Trockenkasten gebracht und in diesem noch 4 bis 6 Stunden auf etwa 165 bis 170° erhitzt. Sie wird dann mit einer kochend heißen Lösung von 60 Teilen Schwefelnatrium in etwa 1000 Teilen Wasser unter Zusatz von etwa 15 Teilen Ätznatron aufgenommen. Die gelblichgrüne Lösung wird heiß filtriert und bei etwa 60° mit Luft ausgeblasen. Hierbei scheidet sich der Farbstoff als ein bronzekupferglänzendes Pulver ab, das nach dem Abfiltrieren und Abpressen mit reichlich kochendem Wasser ausgewaschen und schließlich bei mäßig hoher Temperatur getrocknet wird. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle besonders in der Wärme in rotstichig blauen Tönen an.

Verfahren zur Herstellung eines klar gelben Schwefelfarbstoffs der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 166 864) besteht darin, daß man das Einwirkungsprodukt von Schwefelkohlenstoff auf m-Toluylendiamin mit Schwefel unter Zusatz von Benzidin auf höhere Temperatur erhitzt und das so erhaltene Schwefelungsprodukt mit Schwefelalkalien verschmilzt. — In 180 Teile geschmolzenen Schwefel wird ein Gemisch von 30 Teilen des Einwirkungsprodukts z. B. von 1 Mol. Schwefelkohlenstoff auf 1 Mol. m-Toluylendiamin zunächst in der Kälte und dann in der Wärme und 30 Teile Benzidin bei etwa 110 bis 130° eingetragen. Man erhitzt sodann einige Stunden auf etwa 190 bis 220°, bis eine Probe, mit Schwefelnatrium behandelt, die gewünschte Nuance und Echtheit ergibt. Das so erhaltene Schwefelungsprodukt stellt ein braunes Pulver dar, unlöslich in fast allen Lösungsmitteln, löslich in erhitzten Schwefelalkalien. — 100 Teile dieses Produkts werden in 225 Teile geschmolzenes Schwefelnatrium eingetragen. Man geht unter Umrühren allmählich auf

höhere Temperatur und bringt, zweckmäßig im Vakuum, die Schmelze zur Trockne. Die Schmelze färbt auf Baumwolle ein sehr schönes, klares Gelb von großer Echtheit. Die Schmelze löst sich leicht in Wasser, sowie auch in Alkohol, die freie Farbsäure kann leicht durch die üblichen Fällungsmittel erhalten werden. Durch Variierung der Temperatur und der Zeit bei der Schwefelung kann die Nuance etwas mehr oder weniger nach der roten Seite hin verschoben werden.

Verfahren zur Herstellung eines violetten Schwefelfarbstoffs derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 168516) besteht darin, daß man Phenosafraninon mit Schwefel bei höheren Temperaturen verschmilzt. — 10 Teile Phenosafraninon werden in fein gepulvertem Zustand bei etwa 115 bis 120° in 30 Teile geschmolzenen Schwefel eingetragen. Unter Umrühren wird die Temperatur auf etwa 200° erhöht; es wird bei dieser Temperatur gehalten, bis keine Farbstoffzunahme mehr zu erkennen ist, was sehr bald der Fall ist. Das Produkt wird nach dem Erkalten fein gepulvert und kann (in wässerigem Schwefelnatrium gelöst oder durch geschmolzenes Schwefelnatrium in trockenes Natronsalz übergeführt) direkt zum Färben verwendet werden. In dieser Lösung wird Baumwolle in violetten klaren Tönen angefärbt. Das Schwefelungsprodukt löst sich in konzentrierter Schwefelsäure, sowie in Schwefelalkalien mit violetter Farbe. Aus schwefelalkalischer Lösung kann der Farbstoff mit Luft ausgeblasen werden, wobei geringe, aus nicht ganz reinem Phenosafraninon stammende rote Verunreinigungen (hauptsächlich Phenosafranol) in Lösung gehen, oder er kann auch mit Säuren ausgefällt werden. — Die Verhältnisse zwischen Safraninon und Schwefel können in weiten Grenzen schwanken. Auch kann man bei der Verschmelzung Verdünnungsmittel, wie Naphthalin, Benzidin u. s. w., oder deren an der Farbstoffbildung sich ebenfalls nicht beteiligende Thiokörper zusetzen. Ferner kann die Schmelze unter Druck, event. unter Zusatz von Wasser, ausgeführt werden.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 177493) verschmilzt man zur Verschiebung der Nuance nach Blauviolett und Erhöhung der Echtheit den aus Phenosafraninon durch Erhitzen mit Schwefel erhaltenen Farbstoff noch mit Schwefel und Schwefelnatrium. 500 Teile Violettschmelze nach dem Verfahren des Hauptpat. (z. B. aus 135 Teilen Phenosafraninon und 440 Teilen Schwefel) werden in 800 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium und 100 Teilen Schwefel gelöst; durch Kochen unter Rühren wird die Schmelze allmählich auf etwa 132 bis 135° Innentemperatur gebracht; dann wird bei aufgesetztem Rückflußkühler etwa 20 Stunden unter Rühren bei obiger Temperatur weiter verschmolzen. Die Schmelze kann dann entweder zur Trockne gebracht und direkt zum Färben verwendet werden, oder es wird der Farbstoff in der für die Isolierung von Schwefelfarben üblichen Weise mit Luft, Säuren oder ähnlich wirkenden Mitteln isoliert. Der so erhaltene Farbstoff färbt im schwefelnatriumhaltigen Bade Baumwolle in echten bläulichvioletten Tönen an.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 179 960) führt man die Schmelze unter Zusatz von Kupfer aus. 2000 Teile Schmelze, hergestellt aus 1 Teil Phenosafraninon und 3 Teilen Schwefel bei etwa 195° werden in 3200 Teilen geschmolzenem, kristallisierten Schwefelnatrium und 400 Teilen Schwefel gelöst und unter Zusatz einer Kupfersulfidpaste verschmolzen, welche durch Fällen von 200 Teilen Kupfervitriol, gelöst in 500 Teilen Wasser, und 200 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium, gelöst in 500 Teilen Wasser, und Absaugen des gebildeten Schwefelkupfers hergestellt ist. Die Schmelze wird so geleitet, daß allmählich auf 135° gegangen, dann Rückflußkühler aufgesetzt und so lange bei etwa 135 bis 145° verschmolzen wird, bis die Farbstoffbildung ganz beendigt ist und die Nuance sich nicht mehr ändert; hierzu waren z. B. 17 Stunden nötig. Die Schmelze kann entweder direkt zum Färben dienen, oder der Farbstoff wird aus der wässerigen Lösung mit Luft oder Säure oder ähnlich wirkenden Mitteln ausgefällt. Der so erhaltene Farbstoff färbt in schwefelalkalischem Bade Baumwolle in lebhaften rotvioletten Tönen von großer Echtheit und Farbintensität an. Die Verhältnisse bei der Schmelze können in weiten Grenzen variiert werden, so verschiebt z. B. eine geringere Menge Kupfer, als oben angegeben ist, die Nuance mehr nach der blauen, größere Mengen Kupfer noch mehr nach der roten Seite.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 179 961) wurde die Beobachtung gemacht, daß auch andere Abkömmlinge des Phenosafraninons, die den Rest

$$NH_2 - C_6H_3 \langle {}^{N -}_{N} \rangle C_6H_3 = O,$$

an welchem sich die Phenyl- bez. die Arylgruppe befindet, als solchem, also in nicht substituierter Form, enthalten, gerade so wie das Phenosafraninon selbst befähigt sind, mit Schwefel auf höhere Temperaturen erhitzt, in Schwefelfarbstoffe überzugehen. So liefert z. B. das Methylderivat des Phenosafraninons, welches aus einem Tolusafranin, entstanden durch Kuppelung mit p-Toluidin als Schlußmolekül durch Abspaltung einer Aminogruppe und Ersatz durch Sauerstoff erhalten werden kann, und dem die Konstitution

$$NH_2 - C_6H_3 \langle {}^{N(C_6H_4CH_3 - p)}_{N} \rangle C_6H_3 = O$$

zukommt, mit Schwefel erhitzt, einen dem Farbstoff des Hauptpatents ganz analogen Farbstoff. Auch ist dieser Farbstoff der gleichen Umwandlungen fähig wie der Farbstoff aus Phenosafraninon, liefert also z. B., wie in den Pat. 177 493 und 179 960 gezeigt wurde, mit Schwefel-

natrium und Schwefel weiter erhitzt, einen viel blaueren, mit Alkalipolysulfid und Kupfersalzen erhitzt, dagegen einen viel röteren und lichtechteren Farbstoff. Wie das zuvor erwähnte Phenosafraninonsubstitutionsprodukt aus p-Toluidin verhalten sich die analog konstituierten Phenosafraninonsubstitutionsprodukte, z. B. die aus o-Toluidin, Xylidin $\underset{1}{NH_2} : \underset{2}{CH_3} : \underset{4}{CH_3}$, p-Anisidin, p-Phenetidin.

Verfahren zur Herstellung rötlicher bis violettrötlicher Schwefelfarbstoffe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 171 177) besteht darin, daß man hydroxylierte Azine oder deren Alkyl- oder Arylderivate der Schwefelung mittels Alkalipolysulfid und Kupfer oder Kupferverbindungen unterwirft. — 15 Teile des salzsauren Aminooxyphenazins

N

OH NH_2

N

werden mit etwa 83 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium, 38 Teilen Schwefel, 7 Teilen Kupfervitriol gelöst in etwa 15 Teilen heißem Wasser bei etwa 120 bis 140° verschmolzen. Die Schmelze kann entweder direkt zum Färben verwendet werden oder der Farbstoff wird mit Luft oder Säuren u. s. w. ausgefällt. Der so erhaltene Farbstoff färbt ein kupferfarbenes Dunkelrot. Die Schwefelung kann in der üblichen Weise hinsichtlich der Verhältniszahlen, Temperaturen, Lösungsmittel u. s. w. abgeändert werden, es werden hierbei selbstversändlich etwas verschiedene, aber immer in dem oben bezeichneten Sinne eindeutige Resultate erhalten. — Ersetzt man in obigem Beispiel das genannte Aminooxyphenazin durch das entprechende Methylderivat aus m-Toluylendiamin + p-Aminophenol u. s. w., so erhält man ein ganz ähnliches, nur noch etwas gelberes Produkt. An Stelle der vorgenannten Oxyazine können auch deren Sulfo- oder Carboxylderivate gesetzt werden. — Oder 15 Teile Phenosafranol werden mit etwa 83 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium, 37,5 Teilen Schwefel und etwa 10,5 Teilen Kupfervitriol, gelöst in 25 Teilen Wasser, allmählich unter Umrühren auf 125° erhitzt, bei welcher Temperatur etwa 15 Stunden gehalten wird; sodann wird auf 140° erhitzt und unter Verwendung des Rückflußkühlers etwa 8 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Die Schmelze kann entweder direkt zum Färben verwendet werden, oder der Farbstoff wird in üblicher Weise mit Luft oder Säuren isoliert. Baumwolle wird im schwefelalkalischen Bad rotviolett gefärbt. — Setzt man an Stelle der eigentlichen Safraninone die im Gegensatz zu den am Azinstickstoff nicht alkylierten, einfachen hydroxylierten Azinen ähnlich den aromatischen Safraninonen offenbar chinoid-konstituierten, am Azinstickstoff alkylierten Safraninone,

so erhält man Farbstoffe von bisher unerreichter Röte und Klarheit. So liefert z. B. das aus p-Nitrosophenol + Äthyl-m-toluylendiamin erhältliche Äthosafraninon ein sehr schönes klares und lichtechtes Bordeauxrot: 10 Teile des genannten Äthosafraninons werden mit 50 Teilen Schwefelnatrium, 25 Teilen Schwefel und der aus 7 Teilen Kupfervitriol und 7 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium hergestellten Kupfersulfidpaste unter Umrühren auf etwa 138° erhitzt, so daß das Wasser zum Teil abdestilliert; sodann wird am Rückflußkühler unter Umrühren weiter erhitzt, bis die Farbstoffbildung beendigt ist. Die eingetrocknete Schmelze oder der isolierte Farbstoff färbt im schwefelalkalischen Bade auf Baumwolle ein sehr schönes klares Bordeauxrot; dasselbe ist im Gegensatz zu dem ohne Kupfer hergestellten Farbstoff sehr lichtecht und noch röter im Ton; ganz ähnliche Nuancen ergeben das entsprechende vom p-Nitroso-o-kresol, sowie die vom Methyl-m-toluylendiamin sich ableitenden Produkte. — Werden in vorigen Beispielen an Stelle der eine freie NH_2-Gruppe enthaltenden Oxyazine solche Oxyazine gesetzt, welche auch an der NH_2-Gruppe alkyliert sind, so werden entsprechend blauere Farbstoffe erhalten.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 177 709) wurde gefunden, daß die eigentümlichen Wirkungen des Kupfers nicht bloß auf die hydroxylierten Azine beschränkt sind, sondern sich vielmehr auch bei den arylierten, nicht hydroxylierten Azinen, den Safraninen, äußern. — Es werden z. B. 100 Teile reines Phenosafranin mit 550 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium, 250 Teilen Schwefel unter Zusatz einer Kupfersulfidpaste aus 100 Teilen Kupfervitriol auf etwa 145° erhitzt und sodann am Rückflußkühler weiter verschmolzen, bis die Farbstoffbildung beendigt ist, was z. B. nach etwa 60 bis 100 Stunden der Fall ist. Die Schmelze färbt direkt ein schönes rötliches Violett. Der Farbstoff kann aus der wässerigen Lösung der Schmelze durch Ausblasen mit Luft oder Fällen mit Säuren gewonnen werden; er bildet nach dem Trocknen ein blauschwärzliches Pulver, das in verdünnten Säuren unlöslich ist, sich in heißem Schwefelnatrium mit violettblauschwarzer Farbe, in konzentrierter Schwefelsäure mit braungelber Farbe löst. — Setzt man der Kupferalkalipolysulfidschmelze ein alkalisch wirkendes Mittel, z. B. Soda, zu, so erhält man im ganzen ähnliche, nur etwas blauer und trüber färbende Produkte. — Ersetzt man das Phenosafranin durch dessen mittels Chlorierung oder Bromierung in konzentrierter Salzsäure erhältliche Halogenisierungsprodukte, so erhält man Farbstoffe von vollständig gleichen Eigenschaften. — An Stelle des Phenosafranins lassen sich auch dessen Homologe verwenden, wobei diejenigen, welche den Azinrest des Phenosafranins in unsubstituierter Form enthalten, also z. B. das Tolusafranin aus p-Toluidin oder o-Toluidin als Schlußmolekül besser reagieren als die im Azinrest substituierten.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 179 021) bewirkt man die Kupferung der fertig gebildeten Schwefelfarbstoffe, erhalten durch Erhitzung der hydroxylierten Azine oder chinoid konstituierten alkaliunlös-

lichen Oxyazine bez. deren Alkyl- und Arylderivate mit Alkalipolysulfid durch nachträgliches Erhitzen mit Alkalipolysulfiden unter Zusatz von Kupfer oder Kupferverbindungen. 15 Teile salzsaures hydroxyliertes Azin (in Alkalihydrat löslich) werden mit etwa 83 Teilen kristallisiertem

N

OH— —NH^2

N

Schwefelnatrium und 37,5 Teilen Schwefel zu dem Farbstoff des Pat. 126 175 verschmolzen; sodann fügt man noch 30 Teile kristallisiertes Schwefelnatrium, 10 Teile Schwefel und eine Kupfersulfidpaste hinzu, welche etwa 7 Teilen Kupfervitriol entspricht und erhitzt unter gutem Umrühren längere Zeit bis auf 110°. Der so erhaltene Farbstoff ist im wesentlichen identisch mit dem Farbstoff des Hauptpatents. — An Stelle dieses hydroxylierten Azins können auch dessen Kernsubstitutionsprodukte gesetzt werden, wie z. B. das entsprechende vom m-Toluylendiamin sich ableitende Methylderivat oder z. B. das von der p-Aminosalicylsäure sich ableitende Carboxyl- oder das von der p-Aminophenol-o-sulfosäure sich ableitende Sulfoderivat. — Oder 15 Teile Phenosafraninon oder z. B. Tolusafraninon (aus dem entsprechenden mit p- oder o-Toluidin als Schlußmolekül hergestellten Tolusafranin) werden mit etwa 83 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium und 37,5 Teilen Schwefel allmählich auf 125 bis 140° erhitzt; zu der so erhaltenen, gegebenenfalls mit etwas Wasser wieder verflüssigten Schmelze fügt man noch 30 Teile Schwefelnatrium, 10 Teile Schwefel und eine Kupfersulfidpaste hinzu, welche etwa 10 Teilen Kupfervitriol entspricht und erhitzt unter gutem Umrühren längere Zeit bis gegen 140°. Die so erhaltenen Farbstoffe färben ähnlich wie diejenigen des Hauptpatents, nur in blaueren Tönen. — Setzt man im vorigen Beispiel an Stelle der eigentlichen Safraninone die im Gegensatz zu den am Azinstickstoff nicht alkylierten hydroxylierten Azinen, ähnlich aber den aromatischen Safraninonen, offenbar chinoid konstituierten, alkaliumlöslichen Safraninone der Fettreihe, z. B. die aus p-Nitrosophenol bez. p-Aminophenol, p-Amino-o-kresol, p-Amino-o-chlorphenol, p-Aminophenol-o-sulfosäure, p-Aminophenolsalicylsäure und Monoäthyl- oder Monomethyl-m-toluylendiamin $(\underset{1}{NHC_2H_5} : \underset{3}{NH_2} : \underset{4}{CH_3})$ (Monobenzyl-m-toluylendiamin u. s. w.) erhältlichen Safraninone, so erhält man lichtechte, klare, bordeauxrote Farbstoffe.

Verfahren zur Darstellung roter bis violetter Schwefelfarbstoffe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 174 331) besteht darin, daß man Halogenderivate, hydroxylierter Azine oder deren Alkyl- oder Arylderivate bez. die daraus durch Umsetzung mit einem Metallsulfid erhältlichen, noch

zu niedrig geschwefelten Derivate mit Schwefel und Schwefelalkalien unter Zusatz von Kupfer oder Kupferverbindungen erhitzt. — Es werden z. B. 15 Teile salzsaures o-o-Dichloroxyazin mit etwa 83 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium, 37,5 Teilen Schwefel, etwa 7 Teilen Kupfervitriol, gelöst in 15 Teilen Wasser, in der Weise zur Reaktion gebracht, daß man unter Umrühren zunächst Wasser wegkocht, bis eine Temperatur von etwa 110° erreicht ist, und sodann am Rückflußkühler oder auch ohne diesen bei dieser Temperatur verschmilzt. Man kann auch z. B. obigen Ansatz, ohne das Wasser wegzukochen, direkt am Rückflußkühler kochen, nur erfordert die Reaktion dann längere Zeit. Nach beendigtem Austausch des Chlors bez. nach beendigter Farbstoffbildung kann die Schmelze durch Verdunsten zur Trockne gebracht werden, oder aber der Farbstoff wird mit Luft oder Säure oder einem ähnlich wirkenden Mittel ausgefällt; hiermit kann eine gleichzeitige weitere Reinigung verknüpft werden, wenn man der mit Wasser verdünnten Schmelze Schwefelnatrium zusetzt, heiß von geringen Mengen etwas trüber färbenden Produktes abtrennt und das Filtrat hiervon mit Luft ausbläst. Die eingetrocknete Schmelze oder der isolierte Farbstoff färben in schwefelalkalischem Bade ein schönes kupferiges Dunkelrot von bemerkenswert röterer bez. gelberer Nuance als die ohne Kupfer hergestellten Farbstoffe. Die Nuance ist noch etwas klarer; der so hergestellte Farbstoff zeigt auch sehr gute Echtheitseigenschaften, besonders gute Lichtechtheit. Der Schwefelfarbstoff löst sich in warmer Schwefelalkalilösung mit bläulichroter Farbe; durch Luft oder Säuren wird er wieder ausgefällt. — Es kann an Stelle vorigen Verfahrens auch das Verkochen in wässeriger oder auch alkoholischer oder Glycerinlösung am Rückflußkühler treten oder auch ein Verschmelzen bei höherer Temperatur; hierbei werden je nach der Intensität der Schwefelung etwas verschiedene Nuancen, besonders vorzügliche Klarheit des Farbtons, erhalten. Auch kann man zunächst durch Natriumsulfid oder durch Natriumsulfhydrat (letzteres zweckmäßig unter Druck) das Chlor herausnehmen, sodann den Kupferzusatz und dann den Schwefelzusatz, oder auch den Kupferzusatz zum Schlusse machen. — Oder 15 Teile Dichlorsafranol, erhalten aus o-o-Dichlor-p-aminophenol + Phenyl-m-aminophenol, werden mit etwa 83 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium, 37,5 Teilen Schwefel, etwa 10,5 Teilen Kupfervitriol gelöst, in 25 Teilen Wasser allmählich unter Umrühren auf 125° erhitzt, bei dieser Temperatur wird etwa 15 Stunden gehalten; sodann wird auf 140° erhitzt und unter Verwendung des Rückflußkühlers etwa 8 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Die Schmelze kann entweder direkt zum Färben verwendet werden, oder der Farbstoff wird in üblicher Weise mit Luft oder Säuren isoliert. — B a u m w o l l e wird im schwefelalkalischen Bade rotviolett gefärbt. Wird an Stelle des Dichlorsafranols z. B. das Dibrom-pheno-safraninon gesetzt, so wird ein noch wesentlich echterer, sehr schöner rotvioletter Farbstoff erhalten; man tut gut, die Schmelze in diesem Falle noch allmählicher zu erhitzen, als im vorigen Beispiel

beschrieben ist. Der so erhaltene Farbstoff zeichnet sich ebenfalls durch große Lichtechtheit aus. — Das als Ausgangsprodukt dienende Dibromsafraninon kann leicht in folgender Weise erhalten werden: 57,4 Teile Phenosafraninon werden mit 500 Teilen sehr konzentrierter Salzsäure verrührt; die Farbe wird sodann unter Abkühlung und unter Rühren allmählich mit 72 Teilen Brom versetzt; das zur Trockne gedampfte Produkt wird mit alkalischem Wasser verrührt, abgesaugt und als Paste zu obiger Schmelze verwendet. In derselben Weise lassen sich die gebromten oder gechlorten homologen Safraninone gewinnen, von denen sich zur Überführung in die den Gegenstand dieser Erfindung bildenden Schwefelfarben besonders diejenigen eignen, welche sich von den mittels p-Toluidin, o-Toluidin, Xylidin u. s. w. als Schlußmolekül hergestellten Safraninonen ableiten. — Setzt man an Stelle der eigentlichen halogenisierten Safraninone die entsprechenden Halogenderivate der im Gegensatz zu den am Azinstickstoff nicht alkylierten einfachen hydroxylierten Azinen ähnlich den aromatischen Safraninonen offenbar chinoid-konstituierten Safraninone der Fettreihe, so erhält man Farbstoffe von bisher unerreichter Röte und Klarheit. So liefert z. B. das aus p-Chlor-p-aminophenol + Äthyl-m-toluylendiamin erhältliche chlorierte Äthosafraninon ein sehr schönes klares und lichtechtes Bordeauxrot; 10 Teile des genannten Chloräthosafraninons werden mit 50 Teilen Schwefelnatrium, 25 Teilen Schwefel und der aus 7 Teilen Kupfervitriol und 7 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium hergestellten Kupfersulfidpaste unter Umrühren auf etwa 138° erhitzt, so daß das Wasser zum Teil abdestilliert; sodann wird am Rückflußkühler unter Umrühren weiter erhitzt, bis die Farbstoffbildung beendet ist. Die eingetrocknete Schmelze oder der isolierte Farbstoff färbt im schwefelalkalischen Bade auf Baumwolle ein sehr schönes klares Bordeauxrot; dasselbe ist im Gegensatz zu dem ohne Kupfer hergestellten Farbstoff sehr lichtecht; ganz ähnliche Nuancen ergeben als entsprechende vom o-o-Dichlor-p-aminophenol, sowie die vom Methyl-m-toluylendiamin sich ableitenden Produkte. Werden in vorigen Beispielen an Stelle der eine freie NH_2-Gruppe enthaltenden halogenisierten Oxyazine solche halogenisierte Oxyazine gesetzt, welche auch an der NH_2-Gruppe alkyliert sind, so werden entsprechend blauere Farbstoffe erhalten. — Oder 10 Teile des aus dem Indophenol: o-o-Dichlor-p-aminophenol + m-Toluylendiamin erhältlichen Dichloroxyazins werden als salzsaures Salz mit 40 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium einige Stunden unter Umrühren auf 110 bis 140° erhitzt, bis das Chlor herausgenommen ist. Sodann fügt man zu der das Oxyazinmercaptan enthaltenden Schmelze nach dem Verdünnen mit Wasser weitere 20 Teile Schwefelnatrium sowie 28 Teile Schwefel und eine Kupfersulfidpaste hinzu, welche etwa 7 Teilen Kupfervitriol entspricht, und verschmilzt weiter wie im I. Beispiel angegeben ist.

Verfahren zur Herstellung von violetten bis violettblauen Schwefelfarbstoffen der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 178982) besteht darin, daß man

Phenosafranol mit Schwefel und hochsiedenden, zur Schwefelfarbstoffbildung selbst nicht befähigten Aminen oder Phenolen bezw. deren Acidylderivaten, Thioderivaten auf höhere Temperaturen erhitzt. — 10 Teile Phenosafranol, 10 Teile Anilin, 30 Teile Schwefel werden auf etwa 170° ungefähr drei Stunden erhitzt. Das Produkt wird gepulvert und kann (in Schwefelnatrium gelöst) direkt zum Färben verwendet werden. Baumwolle wird in violetten Tönen angefärbt. Der Farbstoff läßt sich mit Säuren oder Luft fällen, er löst sich in Schwefelnatrium mit violetter Farbe, ebenso in Natronlauge beim Erwärmen. — Erhöht man in diesem Beispiele die Temperatur zum Schlusse wesentlich, z. B. auf 240° und darüber, oder erhitzt sehr lange am Rückflußkühler, so wird der Farbstoff blauer und etwas trüber. — In ähnlicher Weise wie Anilin wirken auch andere Basen, wie z. B. die Toluidine, Thioaniline, Benzidin und ferner auch die Acidylverbindungen, wie z. B. Formanilid, Acetanilid u. s. w.

Verfahren zur Darstellung eines blauen Schwefelfarbstoffs derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 179884) besteht darin, daß man p-Amino-p_1-oxydiphenylamin mit viel Schwefel und Schwefelnatrium bis zum Eintritt der Reaktion erhitzt, die so erhaltene Schmelze längere Zeit hindurch auf der beim Eintritt der Reaktion vorhandenen und jedenfalls nicht über 130° zu steigernden Temperatur erhält und die entstehende Leukoverbindung durch geeignete Oxydationsmittel in den Farbstoff überführt. 1 Teil p-Amino-p_1-oxydiphenylaminbase wird mit 1 Teil warmem Wasser und 0,6 Teilen Natronlauge von 35 Proz. warm gelöst, zu 5 Teilen in seinem Kristallwasser geschmolzenen Schwefelnatriums zugegeben und der Siedepunkt des Gemisches durch Eindampfen auf etwa 125° gesteigert. Dann werden 2 Teile gemahlener Schwefel zugefügt und die Schmelze unter zeitweiligem Rühren 10 Stunden lang am Rückflußkühler bei 125° gekocht. Hierauf wird mit 5 Teilen Wasser verdünnt und durch Zugabe verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, die ausgefällte Leukoverbindung des Farbstoffs abfiltriert, mit kaltem Wasser neutral gewaschen, der Rückstand mit warmem Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und 2,5 Teile Natronlauge von 35 Proz. zugegeben, wobei die Farbe der Emulsion nach rotviolett umschlägt. Sodann wird so lange Luft eingeleitet, bis aller Farbstoff als blauer, in Wasser so gut wie unlöslicher Niederschlag ausgeschieden ist. Bei Anwendung von mehr Natronlauge erhält man einen in Wasser löslichen Niederschlag. Man filtriert letzteren ab, preßt hydraulisch und trocknet den Farbstoff bei niederer Temperatur; derselbe stellt in trockenem Zustande ein bronzierendes, blauschwarzes Pulver dar, das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. — 120 Teile kristallisiertes Schwefelnatrium werden geschmolzen und darin 48 Teile Schwefelblumen aufgelöst. Dann werden 20 Teile p-Amino-p_1-oxydiphenylamin hinzugegeben und die Lösung 10 Stunden am Rückflußkühler bei etwa 118° gekocht, nachdem sie durch Eindampfen auf diese Temperatur gebracht worden ist. Die grünliche, sich rasch violett färbende Lösung der Leukoverbindung wird auf etwa 1200 Teile mit

warmem Wasser verdünnt. Da bei der direkten Oxydation mit Luft zuerst viel Schwefel ausfallen würde, so wird das unverbrauchte Polysulfid durch 160 Teile Schwefelsäure 15° B. zersetzt und der Schwefel abfiltriert. Aus dem Filtrat kann dann der Farbstoff durch Einblasen von Luft gefällt wurden, nachdem vorher geringe Schwefelausscheidungen abfiltriert werden. Sollte mit dem Schwefel bei der Zersetzung mit Schwefelsäure schon Leukoverbindung ausgefallen sein, so wird ersterer mit kaltem Wasser angerührt und die Leukoverbindung durch Zufügen einer wässerigen Lösung von Schwefelnatrium gelöst, die Lösung vom Schwefel abfiltriert und durch Luft oxydiert. — Der Farbstoff färbt in Schwefelnatrium oder Hydrosulfit gelöst ein lebhaftes Indigoblau, das durch Nachbehandeln mit Kupfersalzen eine absolute Waschechtheit erlangt.

Verfahren zur Darstellung eines gelben Sulfinfarbstoffs von L. Casella & Cp. G. m. b. H. (D. R. P. Nr. 166 680) besteht darin, daß der bei der Einwirkung von Phosgen auf 1-Acetamino-2.4-diaminobenzol entstehende wasserunlösliche Harnstoff mit Schwefel geschmolzen wird. — In eine Lösung von 16,5 k Acettriaminobenzol und 15 k Soda in 4 hl Wasser leitet man so lange Phosgen ein, bis keine unveränderte Base mehr nachweisbar ist. Der ausgeschiedene farblose Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Der Diacetyltetraminodiphenylharnstoff bildet ein farbloses, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, sowie in Säuren und Alkalien fast unlösliches Pulver. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 300°. Zur Darstellung des Farbstoffs werden 10 k des Harnstoffs in 30 k geschmolzenen Schwefel eingetragen und die Schmelze allmählich bis 240° erhitzt. Man hält kurze Zeit bei dieser Temperatur, läßt dann erkalten und pulverisiert die Masse. Man erhält so ein braunes Pulver, das sich in verdünnter Schwefelnatriumlösung mit gelber Farbe löst und aus dieser Lösung durch Säuren, Chlorammonium u. s. w. in Form gelber Flocken gefällt wird. Der Farbstoff ist unlöslich in Alkohol, leicht mit gelber Farbe in konzentrierter Schwefelsäure löslich. Baumwolle wird im Schwefelalkalibade in reinen grünlichgelben Tönen gefärbt.

Verfahren zur Darstellung grünschwarzer Sulfinfarbstoffe von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 167 769) besteht darin, daß man Tetraaminodiphenyl-p-azophenylen bez. Tetraaminodiphenyl-p-phenylendiamin entweder mit Schwefel allein erhitzt und die Reaktionsprodukte durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelalkalilösung in lösliche Farbstoffe überführt oder mit Polysulfiden erhitzt. — 100 k Tetraaminodiphenylazophenylen werden mit 100 k Schwefel gemischt und in einem Backofen etwa 5 Stunden auf 200° erhitzt. Das erkaltete Schmelzprodukt wird gemahlen und in die dreifache Menge geschmolzenes kristallisiertes Schwefelnatrium bei 115° eingetragen. Man hält etwa 2 Stunden bei dieser Temperatur, verdünnt dann mit Wasser, filtriert die Lösung und fällt aus dem Filtrat den Farbstoff in üblicher Weise aus. — Oder 40 k Tetraaminodiphenylazophenylen

werden bei 120° in geschmolzenes Polysulfid, bestehend aus 120 k kristallisiertem Schwefelnatrium und 80 k Schwefel, eingetragen. Man erhitzt die Schmelze dann etwa 8 Stunden im Backofen auf 200°, bis sie fest geworden ist. Das Reaktionsprodukt kann direkt in der Färberei verwendet werden.

Verfahren zur Darstellung von braunen Schwefelfarbstoffen von K. Oehler (D. R. P. Nr. 167429) besteht darin, daß man Gemische aus Methylendiresorcin oder dessen alkaliunlöslichen Polymerisationsprodukten und den Diamino- oder Dinitrokörpern der Benzolreihe mit Schwefelnatrium und Schwefel verschmilzt. — Es werden z. B. 23,2 Teile Methylendiresorcin (oder die gleiche Menge alkaliunlösliches Polymerisationsprodukt) und 10,8 Teile m-Phenylendiamin gemischt und bei 100 bis 110° in eine Polysulfidschmelze aus 100 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium, 27 Teilen Schwefel und 40 Teilen Wasser eingetragen. Man steigert die Temperatur allmählich bis 170° und erhitzt dann noch 2 Stunden im Backofen auf 200 bis 220°. Der so erhaltene Farbstoff kann direkt zum Färben benutzt werden. Er löst sich in Wasser leicht mit rötlichbrauner Farbe und wird daraus durch Salzsäure in dunkelbraunen Flocken gefällt. Auf Baumwolle erzeugt der Farbstoff im schwefelnatriumhaltigen Bade braune, catechuartige Nuancen von vorzüglichen Echtheitseigenschaften. — Eine Mischung von 23,2 Teilen Methylendiresorcin (oder der gleichen Menge alkaliunlöslichem Polymerisationsprodukt) und 12,2 Teilen m-Toluylendiamin werden in eine Schmelze aus 100 Teilen Schwefelnatrium, 13,5 Teilen Schwefel und 50 Teilen Wasser bei etwa 100° eingetragen. Man steigert die Temperatur allmählich bis 170° und erhitzt zum Schluß noch 2 Stunden im Backofen auf 200 bis 220°. Der so erhaltene Farbstoff ist demjenigen des I. Beispiels in seinen färberischen und sonstigen Eigenschaften sehr ähnlich, liefert aber etwas gelblichere Nuancen. Wird die Schmelze mit äquivalenten Mengen Natriumtrisulfid oder Natriumtetrasulfid ausgeführt, so entstehen Farbstoffe von etwas dunklerer Nuance.

Verfahren zur Darstellung von blauen Schwefelfarbstoffen der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron (D. R. P. Nr. 172079) besteht darin, daß man p'-Methyl- oder Äthylamino-m'-chlor-p-oxydiphenylamin mit Schwefel und Schwefelalkalien erhitzt. — Lösungen von 327 Teilen p-Aminophenol in 1500 Teilen Wasser und 400 Teilen Salzsäure 20° Bé. und von 425 Teilen o-Chlormonomethylanilin in 3500 Teilen Wasser und 700 Teilen Schwefelsäure 66° Bé. werden gemischt, mit Eis versetzt und unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung über 0° eine Lösung von 600 Teilen Natriumbichromat in 2000 Teilen Wasser zufließen gelassen. Das Indophenol bildet sich sehr schnell und scheidet sich zum Teil in kristallinischem Zustand aus. In Alkohol löst es sich mit kornblumblauer Farbe. Nach beendigter Oxydation läßt man erst 2650 Teile Natronlauge 35° Bé. und dann eine Lösung von 1100 Teilen Schwefelnatrium (krist.) in

höhere Temperatur und bringt, zweckmäßig im Vakuum, die Schmelze zur Trockne. Die Schmelze färbt auf Baumwolle ein sehr schönes, klares Gelb von großer Echtheit. Die Schmelze löst sich leicht in Wasser, sowie auch in Alkohol, die freie Farbsäure kann leicht durch die üblichen Fällungsmittel erhalten werden. Durch Variierung der Temperatur und der Zeit bei der Schwefelung kann die Nuance etwas mehr oder weniger nach der roten Seite hin verschoben werden.

Verfahren zur Herstellung eines violetten Schwefelfarbstoffs derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 168516) besteht darin, daß man Phenosafraninon mit Schwefel bei höheren Temperaturen verschmilzt. — 10 Teile Phenosafraninon werden in fein gepulvertem Zustand bei etwa 115 bis 120° in 30 Teile geschmolzenen Schwefel eingetragen. Unter Umrühren wird die Temperatur auf etwa 200° erhöht; es wird bei dieser Temperatur gehalten, bis keine Farbstoffzunahme mehr zu erkennen ist, was sehr bald der Fall ist. Das Produkt wird nach dem Erkalten fein gepulvert und kann (in wässerigem Schwefelnatrium gelöst oder durch geschmolzenes Schwefelnatrium in trockenes Natronsalz übergeführt) direkt zum Färben verwendet werden. In dieser Lösung wird Baumwolle in violetten klaren Tönen angefärbt. Das Schwefelungsprodukt löst sich in konzentrierter Schwefelsäure, sowie in Schwefelalkalien mit violetter Farbe. Aus schwefelalkalischer Lösung kann der Farbstoff mit Luft ausgeblasen werden, wobei geringe, aus nicht ganz reinem Phenosafraninon stammende rote Verunreinigungen (hauptsächlich Phenosafranol) in Lösung gehen, oder er kann auch mit Säuren ausgefällt werden. — Die Verhältnisse zwischen Safraninon und Schwefel können in weiten Grenzen schwanken. Auch kann man bei der Verschmelzung Verdünnungsmittel, wie Naphthalin, Benzidin u. s. w., oder deren an der Farbstoffbildung sich ebenfalls nicht beteiligende Thiokörper zusetzen. Ferner kann die Schmelze unter Druck, event. unter Zusatz von Wasser, ausgeführt werden.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 177493) verschmilzt man zur Verschiebung der Nuance nach Blauviolett und Erhöhung der Echtheit den aus Phenosafraninon durch Erhitzen mit Schwefel erhaltenen Farbstoff noch mit Schwefel und Schwefelnatrium. 500 Teile Violettschmelze nach dem Verfahren des Hauptpat. (z. B. aus 135 Teilen Phenosafraninon und 440 Teilen Schwefel) werden in 800 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium und 100 Teilen Schwefel gelöst; durch Kochen unter Rühren wird die Schmelze allmählich auf etwa 132 bis 135° Innentemperatur gebracht; dann wird bei aufgesetztem Rückflußkühler etwa 20 Stunden unter Rühren bei obiger Temperatur weiter verschmolzen. Die Schmelze kann dann entweder zur Trockne gebracht und direkt zum Färben verwendet werden, oder es wird der Farbstoff in der für die Isolierung von Schwefelfarben üblichen Weise mit Luft, Säuren oder ähnlich wirkenden Mitteln isoliert. Der so erhaltene Farbstoff färbt im schwefelnatriumhaltigen Bade Baumwolle in echten bläulichvioletten Tönen an.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 179 960) führt man die Schmelze unter Zusatz von Kupfer aus. 2000 Teile Schmelze, hergestellt aus 1 Teil Phenosafraninon und 3 Teilen Schwefel bei etwa 195° werden in 3200 Teilen geschmolzenem, kristallisierten Schwefelnatrium und 400 Teilen Schwefel gelöst und unter Zusatz einer Kupfersulfidpaste verschmolzen, welche durch Fällen von 200 Teilen Kupfervitriol, gelöst in 500 Teilen Wasser, und 200 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium, gelöst in 500 Teilen Wasser, und Absaugen des gebildeten Schwefelkupfers hergestellt ist. Die Schmelze wird so geleitet, daß allmählich auf 135° gegangen, dann Rückflußkühler aufgesetzt und so lange bei etwa 135 bis 145° verschmolzen wird, bis die Farbstoffbildung ganz beendigt ist und die Nuance sich nicht mehr ändert; hierzu waren z. B. 17 Stunden nötig. Die Schmelze kann entweder direkt zum Färben dienen, oder der Farbstoff wird aus der wässerigen Lösung mit Luft oder Säure oder ähnlich wirkenden Mitteln ausgefällt. Der so erhaltene Farbstoff färbt in schwefelalkalischem Bade Baumwolle in lebhaften rotvioletten Tönen von großer Echtheit und Farbintensität an. Die Verhältnisse bei der Schmelze können in weiten Grenzen variiert werden, so verschiebt z. B. eine geringere Menge Kupfer, als oben angegeben ist, die Nuance mehr nach der blauen, größere Mengen Kupfer noch mehr nach der roten Seite.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 179 961) wurde die Beobachtung gemacht, daß auch andere Abkömmlinge des Phenosafraninons, die den Rest

NH_2 — N — O
N ,

an welchem sich die Phenyl- bez. die Arylgruppe befindet, als solchem, also in nicht substituierter Form, enthalten, gerade so wie das Phenosafraninon selbst befähigt sind, mit Schwefel auf höhere Temperaturen erhitzt, in Schwefelfarbstoffe überzugehen. So liefert z. B. das Methylderivat des Phenosafraninons, welches aus einem Tolusafranin, entstanden durch Kuppelung mit p-Toluidin als Schlußmolekül durch Abspaltung einer Aminogruppe und Ersatz durch Sauerstoff erhalten werden kann, und dem die Konstitution

$C_6H_4CH_3$ — p
NH_2 — N — O
N

zukommt, mit Schwefel erhitzt, einen dem Farbstoff des Hauptpatents ganz analogen Farbstoff. Auch ist dieser Farbstoff der gleichen Umwandlungen fähig wie der Farbstoff aus Phenosafraninon, liefert also z. B., wie in den Pat. 177 493 und 179 960 gezeigt wurde, mit Schwefel-

etwa 4 Stunden fortsetzen. Man erhält auch so ein grün färbendes Produkt.

Verfahren zur Darstellung von gelben bis grünen substantiven Schwefelfarbstoffen von D. Maron (D. R. P. Nr. 175829) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Anhydroverbindungen, welche man durch Behandeln von o_1-p_1-Aminonitro-p-oxydiphenylamin mit aliphatischen oder aromatischen Säuren, deren Chloriden oder Anhydriden erhält, mit Schwefel und Benzin auf 220 bis 240° erhitzt. — 4 Teile der Methylenverbindung, 8 Teile Benzidin und 7 Teile Schwefel werden innig verrieben und auf 220 bis 240° so lange erhitzt, bis die Schwefelwasserstoffentwickelung aufgehört hat. Die spröde gewordene Masse wird gepulvert, zur Reinigung in Natriumsulfid aufgelöst und mit verdünnten Mineralsäuren gefällt. Der Farbstoff bildet ein gelbgrünes Pulver. In organischen Lösungsmitteln ist er unlöslich, leicht löslich in warmer Natriumsulfidlösung, schwer in 40proz. Natronlauge. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit gelbgrüner Farbe und färbt ungebeizte Baumwolle leuchtend olivgrün an. — 5 Teile der Äthenylverbindung, 8 Teile Benzidin und 7 Teile Schwefel werden bei 220 bis 240° verschmolzen, bis die Schwefelwasserstoffentwickelung aufgehört hat. Es entsteht eine spröde braune Masse, welche zur Reinigung in Natriumsulfidlösung aufgelöst und mit verdünnten Mineralsäuren gefällt wird. Der Farbstoff löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe, in Natriumsulfidlösung ist er mit braungelber Farbe leicht löslich und färbt ungebeizte Baumwolle leuchtend gelb an.

Verfahren zur Herstellung von violetten bis blauen, schwefelhaltigen Farbstoffen von Ch. Ris (D. R. P. Nr. 179839) besteht darin, daß die von α-Naphthol und p-Diaminen sich ableitenden Indophenole bez. deren Leukoverbindungen mit Alkalipolysulfiden in der Wärme behandelt werden. — Eine Preßpaste, enthaltend 25 k des Indophenols aus p-Aminodimethylanilin und α-Naphthol wird mit 30 k kristallisiertem Schwefelnatrium verrührt, wodurch nach kurzer Zeit eine helle Lösung entsteht; diese gibt man zu einer Auflösung von 15 k Schwefel in 40 k geschmolzenem, kristallisiertem Schwefelnatrium und dampft die Lösung auf den Siedepunkt von 115° ein; hierbei scheidet sich das Leukoindophenol bez. dessen Natriumsalz als Öl aus und bleibt während der ganzen Reaktionsdauer ausgeschieden, reagiert aber nichtsdestoweniger leicht und glatt unter starker Schwefelwasserstoffentwickelung; man erhält etwa 8 bis 10 Stunden am Rückflußkühler im Sieden, zu welcher Operation ein eiserner, mit Rührwerk versehener Kessel dienen kann, läßt alsdann erkalten und trennt den erstarrten Farbstoffkuchen von der nur Spuren von Farbstoff enthaltenden Mutterlauge. Der Farbstoff wird alsdann in etwa 5 hl heißem Wasser unter Zuhilfenahme von 20 k Schwefelnatrium aufgelöst. Aus der entstandenen grünlichen Lösung kann der Farbstoff dann entweder durch Oxydation, wie z. B. durch einen Luftstrom, aus-

gefällt oder aber als Leukoverbindung, am besten mit Natriumbicarbonat, abgeschieden werden; die Leukoverbindung wird abfiltriert und getrocknet; hierbei färbt sie sich bei Luftzutritt dunkelblau und nimmt Bronzeglanz an. Der Farbstoff erzeugt auf ungebeizter Baumwolle sehr schöne blaue Töne. Aus der Lösung in heißem Benzol scheidet er sich beim Erkalten bez. langsamen Verdunsten des Lösungsmittels in kleinen, kupferglänzenden, beiderseitig abgestumpften Prismen ab. — Verwendet man in obigem Beispiel analoge Indophenole, z. B. aus p-Aminodiäthylanilin, p-Aminomethyl-o-toluidin, p-Aminoäthyl-o-toluidin, p-Aminodiphenylamin, so entstehen ähnliche blaue Farbstoffe von meist etwas trüberer Nuance und etwas geringerer Färbekraft; die Indophenole aus p-Phenylendiamin bez. aus p-Toluylendiamin ($CH_3 : NH_2 : NH_2$ = 1 : 2 : 5) liefern dagegen dunkelviolette Farbstoffe.

Verfahren zur Darstellung brauner Schwefelfarbstoffe der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel (D. R. P. Nr. 172016) besteht darin, daß alkylierte m-Aminophenolderivate mit aromatischen Aminen und Phenolen bei Gegenwart von Schwefel bez. Schwefel abgebenden Substanzen erhitzt werden. — 14 Teile Dimethyl-m-aminophenol, 15 Teile p-Aminoacetanilid und 22 Teile Schwefel werden bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwickelung auf etwa 180 bis 200° erhitzt. Die erkaltete und gepulverte Schmelze wird in Schwefelnatrium gelöst direkt zum Färben verwendet oder durch Filtration der Lösung und Ausfällen des Farbstoffes mittels Luft, Säure oder Salz gereinigt. Der erhaltene Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle gelbbraun. Ähnliche Farbstoffe werden erhalten, wenn in obigem Beispiel an Stelle des p-Aminoacetanilides m-Toluylendiamin oder p-Toluidin angewendet wird. — 14 Teile Dimethyl-m-aminophenol, 11 Teile Resorcin und 22 Teile Schwefel werden nach Beispiel I verschmolzen; die erhaltene rotbraune Farbstoffschmelze löst sich leicht in Alkalien und Schwefelalkalien und färbt die ungebeizte Baumwollfaser rotstichig braun. — Durch Nachbehandlung dieser Färbungen mittels Chromkali und Kupfervitriol wird die Nuance nur wenig verändert, dagegen die Waschechtheit erhöht. Wird in diesem Beispiel der Schwefel durch das Alkalipolysulfid aus 50 Teilen Schwefelnatrium und 30 Teilen Schwefel ersetzt, so wird ein violettbrauner, bei Anwendung einer Mischung von 9 Teilen Chlorschwefel und 18 Teilen Schwefel dagegen ein orangebrauner Farbstoff gebildet.

Verfahren zur Herstellung eines direkt färbenden Baumwollfarbstoffes von G. E. Junius und R. Vidal (D. R. P. Nr. 169856) besteht darin, daß der rotbraune Farbstoff, welcher durch Behandlung von p-Nitrosophenol, p-Nitrophenol oder Oxyazobenzol mit etwa der Hälfte der zur Umwandlung in Aminophenol erforderlichen Menge Schwefelnatrium entsteht, mit Schwefel allein oder mit Schwefel und Schwefelnatrium oder Schwefel und Natriumhydroxyd erhitzt wird. — 123 k p-Nitrosophenol werden mit ungefähr der gleichen Menge

Schwefelnatrium gemischt und nach Bildung des Zwischenproduktes mit 64 k Schwefel und 40 k Natriumhydroxyd, die vorher in wenig Wasser heiß gelöst sein können, erhitzt. Die Reaktion beginnt, wenn die Temperatur des Ölbades ungefähr 150° beträgt und endet bei ungefähr 250° nach vollständiger Trocknung der Masse, welche porös wird und sich leicht pulvern läßt. Das Verfahren dauert je nach der Menge der behandelten Produkte 4 bis 6 Stunden. — 140 k Nitrophenol werden mit 240 k Schwefelnatrium geschmolzen; das entstandene Zwischenprodukt wird dann weiter mit 80 k Schwefelnatrium und 50 k Schwefel erhitzt. — 20 k Oxyaozobenzol werden mit 16 k Schwefelnatrium geschmolzen; das entstandene Zwischenprodukt wird dann weiter mit 4 k Natriumhydroxyd und 5,5 k Schwefel verschmolzen.

Verfahren zur Darstellung von blauen Schwefelfarbstoffen, welche von wässerigen Schwefelalkalien nicht unter Bildung blau oder violett gefärbter Lösungen aufgenommen werden, der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 178088), besteht darin, daß man die Alkalisalze von p-Arylamino-p_1-oxydiarylaminen oder deren Alkylderivaten mit Schwefel allein behandelt. — Es werden z. B. 27,6 Teile p-Phenylamino-p_1-oxydiphenylamin im offenen Rührkessel bei etwa 160 bis 165° Ölbadtemperatur in eine Lösung von 4 Teilen Ätznatron und 10 Teilen Wasser eingetragen. Nachdem die Masse durch Verdampfen des Wassers fest geworden ist, werden 20,5 Teile Schwefel zugefügt. Sobald die Innentemperatur etwa 130 bis 135° beträgt, schmilzt das Gemisch und es geht unter starkem Schäumen die Reaktion vor sich. Man läßt die Temperatur auf etwa 150° steigen, bis das Schäumen beendet ist. Alsdann bringt man die Masse in einen Trockenofen und erhitzt 4 Stunden auf etwa 165°, hierauf weitere 2 bis 3 Stunden auf 175°. Man mischt schließlich mit 7,1 Teilen Schwefel und erhitzt noch 2 Stunden auf etwa 180 bis 185°. — Die kupferglänzende Masse wird durch Behandlung mit einer Lösung von 75 Teilen Schwefelnatrium in viel heißem Wasser, unter Zusatz von etwas Natronlauge, gelöst und der Farbstoff nach dem Filtrieren bei etwa 60° mit Luft ausgeblasen. Derselbe scheidet sich als kupferglänzendes Pulver ab, wird alsdann abfiltriert und mit reichlich heißem Wasser nachgewaschen. — Er löst sich selbst in heißer wässeriger Schwefelalkalilösung verhältnismäßig schwer mit schwach gelblichgrüner Farbe auf und wird durch Zutritt von Luft, selbst bei Gegenwart von überschüssigem Schwefelalkali, außerordentlich schnell wieder in glänzenden Häutchen abgeschieden. Er färbt ungebeizte Baumwolle aus heißem, schwefelalkalischem Bade in blauen Tönen an.

Schwefelhaltige basische Triphenylmethanfarbstoffe bespricht J. Schmidlin (Ber. deutsch. 1906, 4204). — A. Binz (Chem. Ind. 1906, 295) die Schwefelfarben der Methylenviolettgruppe.

Farbstoffe der Benzolgruppe.

Verfahren zur Darstellung von roten Farbstoffen durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Arylthioglykolsäuren von Kalle & Cp. A.-G. (D. R. P. Nr. 177 345). — Es werden z. B. 10 k Phenylthioglykolsäure $C_6H_5SCH_2COOH$ unter Rühren bei gewöhnlicher Temperatur in 100 k rauchende Schwefelsäure von 10 Proz. eingetragen, worin sie sich fast farblos lösen. Nach mehrstündigem Stehen geht die Färbung durch Braunviolett in ein reines Blau über. Wenn keine Intensitätszunahme mehr zu erkennen ist, gießt man in 10 hl Wasser, scheidet den entstandenen rotvioletten Farbstoff durch Zugabe von Kochsalz aus, filtriert, preßt und trocknet. Er löst sich in Wasser leicht mit rotvioletter Farbe, die durch Säuren nicht verändert wird, aber durch Alkalien, namentlich Ätzalkalien, stark nach Blau umschlägt. Auf Wolle erzeugen die Farbstoffe blaurote Nuancen, die Färbungen fallen sehr egal aus und besitzen sehr gute Lichtechtheit. — In dem Beispiel kann die Menge und Stärke der rauchenden Schwefelsäure innerhalb weiter Grenzen schwanken. Die Phenylthioglykolsäure kann in dem Beispiel durch solche im Benzolkern substituierten Derivate ersetzt werden, welche die Substituenten nicht in Orthostellung enthalten; man erzielt dann bei völlig gleichbleibendem Verfahren analoge Farbstoffe.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 177 346) erwärmt man an Stelle von Arylthioglykolsäuren die davon abgeleiteten o-Carbonsäuren mit Schwefelsäure gewöhnlicher Konzentration bez. mit rauchender Schwefelsäure. 1 Teil Phenylthioglykol-o-carbonsäure wird mit 6 Teilen rauchender Schwefelsäure von 30 Proz. SO_3 auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt. Die gelbbraune Lösung wird in Wasser gegossen. Man erhält eine Lösung, aus welcher der Farbstoff durch Kalken und Umsetzen des Filtrates mit Soda in Form seines Natriumsalzes gewonnen wird. Verwendet man nur 4 Teile rauchende Schwefelsäure und erhitzt kürzere Zeit, so erhält man beim Eingießen in Wasser ein Gemisch von zwei Produkten. Die gebildete Farbstoffsäure ist zum Teil als ein in Wasser unlöslicher Niederschlag abgeschieden, der filtriert, gewaschen und direkt in das Natriumsalz übergeführt werden kann, während die Aufarbeitung der in Wasser direkt gelösten Farbstoffsäure nach dem gegebenen Verfahren erfolgt. Die so erhaltenen Farbstoffe färben in saurem Bade Wolle in blauroter Nuance an. Bemerkenswert ist ihr großes Egalisierungsvermögen, sowie auch ihre Lichtechtheit.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 177 347) ersetzt man die Arylthioglykolsäuren durch Arylthioglykolsulfosäuren mit freier Orthostellung. Die aus 5,7 k Sulfanilsäure durch Diazotieren, Umsetzen mit Schwefelnatrium und Verkochen der Reaktionsmasse unter Stickstoffentwickelung erhaltene Thiophenol-p-sulfosäure $C_6H_4SHSO_3H$ wird duch Kochen mit Chloressigsäure in die Thioglycinsulfosäure $C_6H_4SCH_2COOHSO_3H$ übergeführt. Man trägt diese unter Kühlung

in 5 Teile rauchender Schwefelsäure von 30 Proz. SO_3 ein. Nach kurzer Zeit färbt sich die Masse rot. Sobald keine Intensitätszunahme wahrnehmbar ist, gießt man in Eiswasser. Man erhält eine rote Lösung, aus der der Farbstoff in bekannter Weise als Natriumsalz isoliert werden kann. Auf Wolle erzeugt er rote Nuancen von sehr guter Lichtechtheit.

Verfahren zur Darstellung eines blauen Säurefarbstoffes der Triphenylmethanreihe der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 171 684) besteht darin, daß man in das aus der Amidophenyläthersulfosäure der Konstitution:

SO_3H — C_6H_3 — $O.C_6H_5$
NH_2

mit Tetraäthyldiamidobenzhydrol erhältliche Kondensationsprodukt noch eine weitere Sulfogruppe einführt, alsdann die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzt (bez. die beiden letztgenannten Operationen in umgekehrter Reihenfolge vornimmt) und die erhaltene Leukodisulfosäure durch Oxydation in Farbstoff überführt. — Es werden z. B. 75 Teile Tetraäthylhydrol und 54,5 Teile Amidophenyläthersulfosäure in 500 Teilen Wasser unter Zusatz von 32 Teilen Schwefelsäure 66° Bé. gelöst und 24 Stunden auf 95 bis 100° erhitzt. Beim Erkalten kristallisiert das Kondensationsprodukt als Sulfat in Form kleiner glänzender Blättchen aus. 100 Teile des erhaltenen Sulfates werden in 200 Teile Monohydrat eingetragen. Das Gemisch wird auf 60 bis 70° erwärmt, bis eine Probe sich klar in Soda löst. Die weitere Aufarbeitung geschieht entweder in der üblichen Weise durch Kalken, Verwandeln des Kalksalzes in das Natriumsalz und Eindampfen, oder in der Art, daß die Sulfonationsmasse mit 300 bis 400 Teilen Wasser verdünnt wird. Es kristallisiert dann nach einiger Zeit der größte Teil der entstandenen Disulfosäure als Sulfat aus. Man nutscht ab und trocknet. — Um die Amidogruppe durch Wasserstoff zu ersetzen, werden 79,5 Teile Natriumsalz der Disulfosäure (87,6 Proz.) unter Zusatz von 20 Teilen Schwefelsäure 66° Bé. in 180 Teilen Wasser gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von 7 Teilen Natriumnitrit diazotiert. Die Diazolösung wird mit 200 Teilen Alkohol gemischt und unter Rühren mit etwa 3 Teilen Kupferoxydul versetzt. Die Lösung schäumt stark auf infolge der Stickstoffentwickelung; sobald keine Diazoverbindung mehr nachzuweisen ist, destilliert man den Alkohol ab. — Die vom ungelösten Kupfer abfiltrierte Lösung der Leukosulfosäure wird direkt zur Oxydation benutzt, welche mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure vorgenommen werden kann. Aus der vom Bleisulfat abfiltrierten Farbstofflösung wird der Farbstoff mit Glaubersalz ausgesalzen; er bildet nach dem Trocknen eine kupferglänzende Masse und ist in Wasser und Alkohol leicht mit grünblauer Farbe löslich. Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade

in rein grünblauen Tönen an; er ist alkaliecht und besitzt ein ausgezeichnetes Egalisierungsvermögen.

Verfahren zur Darstellung sensibilisierend wirkender Farbstoffe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 170 048) besteht darin, daß man auf die aus Sulfosäureestern und Chinaldin bez. dessen Homologen erhältlichen Ammoniumverbindungen oder auf Gemische dieser Körper untereinander, oder mit den entsprechenden Verbindungen aus Chinolin oder dessen Substitutionsprodukten, kaustische Alkalien bez. Erdalkalien einwirken läßt. — Es werden z. B. 143 Teile Chinaldin mit 138 Teilen Äthylsulfosäureäthylester ($C_2H_5 — SO_2 — O — C_2H_5$) auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Reaktionsprodukt wasserlöslich ist. Dieses bildet eine ölige, nicht kristallisierbare Flüssigkeit, die sich nicht unzersetzt destillieren läßt. 281 Teile dieser Base werden hierauf in 500 Teilen Alkohol gelöst und mit einer 10proz. alkoholischen Lösung von 30 Teilen Ätzkali in der Wärme versetzt; die Masse erstarrt beim Erkalten zu einem Kristallbrei, der vom Alkohol durch Eindampfen befreit, und zur Entfernung etwa gebildeten Harzes mit Äther extrahiert wird. Man löst den Rückstand in Chloroform, verdampft dieses und kristallisiert das so gewonnene Produkt aus Alkohol-Äther oder einem anderen geeigneten Mittel um. Der Farbstoff bildet grünbronzige, in Alkohol und Chloroform mit violetter, in Wasser mit rötlicher Farbe schwer lösliche Nadeln. — 143 Teile Chinaldin werden zusammen mit 186 Teilen Benzolsulfosäureäthylester im Ölbade auf 140° erhitzt, bis das Reaktionsprodukt wasserlöslich geworden ist. Dasselbe bildet ein rötlich gefärbtes dickes Öl, das nach längerem Stehen im Exsiccator kristallinisch erstarrt und nach dem Reinigen bei 105° schmilzt. — 329 Teile der so erhaltenen Base werden darauf in 600 Teilen Alkohol gelöst und in der Wärme mit einer alkoholischen Lösung von 30 Teilen Ätzkali versetzt, wobei sich der Farbstoff unter Dunkelrotfärbung der Flüssigkeit bildet; derselbe wird nach den im I. Beispiel gegebenen Angaben isoliert. Das neue Produkt bildet lebhaft goldbronzig schimmernde Blättchen, deren wässerige Lösung rot, deren alkoholische Lösung im durchfallenden Lichte violett erscheint.

Zur Darstellung sensibilisierend wirkender Farbstoffe ändern dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 170 049) das Verfahren des Pat. 158 079 dahin, daß man auf die aus Dialkylsulfaten und den Homologen des Chinaldins erhältlichen Ammoniumverbindungen oder auf Gemische dieser Körper untereinander oder mit den entsprechenden Chinolinverbindungen, kaustische Alkalien bez. Erdalkalien einwirken läßt. — 156 Teile m-Methylchinaldin (2.7-Dimethylchinolin) werden mit 126 Teilen Dimethylsulfat auf dem Wasserbade erwärmt, bis das entstehende Kondensationsprodukt in Wasser völlig löslich ist. Das Reaktionsprodukt wird in 600 Teilen Alkohol gelöst und in der Wärme mit 30 Teilen Ätzkali, die in 300 Teilen Alkohol gelöst sind, versetzt. Die jetzt tiefrot gefärbte Lösung wird durch Ab-

destillieren des Lösungsmittels zur Trockne gebracht. Die trockene Masse wird darauf zerrieben und zur Entfernung von etwa gebildeten harzigen Nebenprodukten mit Äther extrahiert. Der Rückstand wird dann aus Alkohol oder Chloroform und Äther umkristallisiert. Man erhält den neuen Farbstoff in stahlblauglänzenden Kristallen, die in Chloroform, Aceton, Alkohol und Wasser löslich, in Äther, Benzol und Ligroin unlöslich sind. In verdünnten Säuren löst sich der Farbstoff unter Bildung farbloser Lösungen. — Oder 156 Teile p-Methylchinaldin 2.6-Dimethylchinolin) werden mit 126 Teilen Dimethylsulfat versetzt und bis zur Wasserlöslichkeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die sofort kristallinisch erstarrende Methylchinaldiniumbase schmilzt bei 212°. 282 Teile derselben werden in 500 Teilen Alkohol gelöst und mit 30 g Ätzkali, die in 300 Teilen Alkohol gelöst sind, versetzt. Der entstehende Farbstoff wird, wie im I. Beispiel beschrieben, isoliert. Er kristallisiert aus wenig Alkohol in dunkelgrün glänzenden Nadeln, die in Chloroform und Alkohol schwer, leichter in Wasser löslich, in Äther und Ligroin unlöslich sind.

Verfahren zur Herstellung eines grünen Küpenfarbstoffes der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 178129) besteht darin, daß man auf den durch Behandlung von α-β-Dianthrachinonimid mit Nitrierungsmitteln erhältlichen Nitrokörper Reduktionsmittel einwirken läßt. — Es werden z. B. 20 k des Nitrokörpers des α-β-Dianthrachinonimids in wässeriger Suspension mit einer Lösung von 50 k Natriumsulfhydrat versetzt und das Ganze zum Kochen erhitzt. Die Masse färbt sich erst schmutziggrün, dann rot, und gleichzeitig scheidet sich ein grünschwarzer kristallinischer Niederschlag ab. Nach kurzem Kochen wird der Farbstoff abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen. Das so erhaltene Produkt bildet ein grünschwarzes Pulver, welches in organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist. In der Küpe färbt das Produkt ungebeizte Baumwolle in schönen blaugrünen Tönen von hervorragender Echtheit. — 20 k des erwähnten Nitrokörpers werden mit 200 k Phenylhydrazin vorsichtig zum Kochen erhitzt. Die Masse färbt sich grün und bald scheidet sich der Farbstoff in feinen grünen Kristallen ab, welche nach dem Erkalten und Verdünnen der Schmelze mit Alkohol abfiltriert und mit Alkohol gewaschen werden. — Statt der in obigen Beispielen benutzten Reduktionsmittel können auch andere angewendet werden, wie z. B. Zinnchlorür in saurer oder alkalischer Lösung u. s. w. Man kann auch die Reduktion des Nitrokörpers mit der Herstellung der Küpe in einer Operation vereinigen.

Blaue beizenziehende Oxazinfarbstoffe. Die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 166679) zeigen, daß amidierte Benzoesäuren sich leicht und glatt mit den Gallocyaninfarbstoffen kondensieren und hierbei neue Kondensationsprodukte ergeben, die bedeutend blauer sind wie die Ausgangsfarbstoffe. Dieselben eignen sich sehr gut zum Färben und Drucken und liefern auf Chrombeizen sowohl auf vegetabilischer als animalischer Faser echte

blaue Lacke, die technisch wertvoll sind. — Es werden z. B. 7 Teile Prune pur (Kondensationsprodukt aus salzsaurem Nitrosodimethylanilin und Gallussäuremethylester) mit 3 Teilen m-Amidobenzoesäure, 3 Teilen kristallisiertem Natriumacetat und 15 bis 20 Teilen Eisessig in einem mit Rührwerk versehenen Schmelzkessel im Ölbad bis zur Siedetemperatur des Eisessigs erhitzt und die Reaktion durch zeitweise Probenahme verfolgt. Die ursprünglich violette Schmelze geht über Blau nach Grünblau über, und die ursprünglich kornblumenblaue Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird schließlich rotviolett. Ist dieser Punkt nun erreicht, so wird abgestellt und das in kristallinischen grünen Blättchen abgeschiedene Kondensationsprodukt nach Verdünnen mit Wasser abfiltriert und zur Paste angerührt. Die Aufarbeitung der Schmelze kann auch so erfolgen, daß dieselbe in verdünnter Natronlauge gelöst wird und dann durch entsprechenden Säurezusatz der Farbstoff ausgeschieden und in Pastenform gebracht wird. — 7 Teile Coelestinblau (Kondensationsprodukt von Nitrosodiäthylanilin und Gallamid) werden mit 6 Teilen p-Amidobenzoesäure und 15 bis 20 Teilen Eisessig im Ölbad kondensiert. Man verfolgt die Reaktion durch zeitweise Probenahme, bis sich die Schmelze mit violettroter Farbe in konzentrierter Schwefelsäure auflöst. Die Aufarbeitung der Schmelze geschieht dann in ähnlicher Weise wie im I. Beispiel.

Verfahren zur Darstellung von im Benzolkern methylierten, sensibilisierend wirkenden Farbstoffen der Cyaninreihe derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 167 159) besteht darin, daß man entweder die Halogenalkylate des m- oder p-Toluchinolins mit denen des Chinaldins bez. des m- oder p-Toluchinaldins, oder die Halogenalkylate des Chinolins mit denen des m- oder p-Toluchinaldins in alkoholischer Lösung mit Ätzkali erhitzt. — Es werden z. B. 30 g p-Toluchinaldinjodäthylat und 58 g p-Toluchinolinjodäthylat in etwa 800 cc Alkohol gelöst und die heiße Lösung mit 6 g Ätzkali, in Alkohol gelöst, versetzt. Nach wenigen Minuten ist die Farbstoffbildung vollendet. Die tiefrote Lösung wird mit Äther versetzt, der ausgefällte Farbstoff durch Umkristallisieren aus Wasser und Alkohol gereinigt. Der reine Farbstoff bildet dunkelgrüne, glänzende Prismen, die sich leicht in heißem Alkohol, schwerer in heißem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser mit rotvioletter Farbe lösen. — Oder 28 g p-Toluchinaldinjodmethylat werden mit 55 g Chinolinjodmethylat in etwa 800 cc Alkohol gelöst und die heiße Lösung mit 6 g Ätzkali versetzt. Der gebildete Farbstoff scheidet sich beim Erkalten zum Teil aus. Aus Äthylalkohol kristallisiert der Farbstoff in feinen blaugrünen Nadeln; aus Methylalkohol erhält man zunächst die gleichen Kristalle, die sich bei einigem Stehen in der Mutterlauge in derbe messingglänzende Prismen verwandeln. Der Farbstoff löst sich ziemlich schwer in absolutem Alkohol und Wasser, leicht in verdünntem Alkohol mit rotvioletter Farbe und zeigt eine etwas gelbere Nuance als der im I. Beispiel beschriebene Farbstoff. — Die Herstellung der anderen neuen Cyanine

unter Verwendung von Ammoniumbasen aus p- und m-Toluchinolinen und Toluchinaldinen erfolgt in analoger Weise, und sie sind in ihren Eigenschaften den beschriebenen Cyaninen sehr ähnlich. — Die neuen Farbstoffe finden Verwendung zum Sensibilisieren photographischer Platten bez. Halogensilberemulsionen.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 167 770) verwendet man an Stelle der Toluchinoline und Toluchinaldine die entsprechenden Methoxy- oder Äthoxychinoline (-chinaldine). Es werden z. B. 30 g p-Toluchinaldinäthyljodid und 65 g p-Methoxychinolinäthyljodid in etwa 500 cc Alkohol gelöst und die siedende Lösung mit einer Auflösung von 6 bis 8 g Ätzkali in 100 cc Alkohol versetzt. Der gebildete Farbstoff wird mit Äther gefällt und durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. — Für Herstellung von p-Methoxychinaldin-p-toluchinolincyaninäthyljodid werden 10 g p-Methoxychinaldinjodäthylat und 20 g p-Toluchinolinjodäthylat in 100 cc Methylalkohol gelöst und die siedende Lösung mit einer Lösung von 2,5 g Kaliumhydroxyd versetzt. Nach dem teilweisen Verdunsten des Methylalkohols kristallisiert der gebildete Farbstoff aus und wird durch mehrfaches Umlösen aus Alkohol und Waschen mit Äther gereinigt.

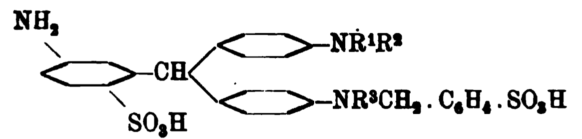
Verfahren zur Darstellung von blauen Farbstoffen der Chinolinreihe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 172 118) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Alkalien in Gegenwart von Formaldehyd oder von Formaldehyd liefernden Substanzen einwirken läßt auf die Halogenalkylate der der Chinaldinbasen für sich oder im Gemenge mit den Halogenalkylaten der Chinolinbasen. — Es werden z. B. 30 Teile Chinolinjodäthylat und 30 Teile Chinaldinjodäthylat in siedendem Alkohol gelöst; zu der heißen Lösung fügt man ein frisch bereitetes Gemenge von 30 Teilen 16proz. Natronlauge und 20 Teilen Formaldehyd von 40 Proz. Die Flüssigkeit färbt sich innerhalb weniger Minuten tiefblau. Man erwärmt noch etwa $^1/_2$ Stunde im Wasserbade; hierauf läßt man erkalten, wobei sich der Farbstoff in prächtigen, grünmetallglänzenden Kristallen abscheidet. Diese filtriert man ab, wäscht mit eiskaltem Alkohol und kristallisiert aus siedendem Holzgeist um. Der so gewonnene Farbstoff löst sich in Alkohol, Holzgeist und Pyridin mit tiefblauer Farbe; in Wasser ist er schwer löslich, die Farbe der wässerigen Lösung ist bedeutend rotstichiger als die der alkoholischen Lösung. — Oder 25 Teile Chinolinchlormethylat und 30 Teile Toluchinaldinjodäthylat werden zusammen in 500 Teilen heißen Wassers gelöst; zu der Lösung fügt man 18 Teile Formaldehyd von 40 Proz. und hierauf 25 Teile Natronlauge von 16 Proz. Man erhitzt nun kurze Zeit zum Sieden, wobei sich der Farbstoff in metallglänzenden Krusten abscheidet. Diese werden von der wässerigen Lösung getrennt und aus Alkohol oder Holzgeist umkristallisiert. Der Farbstoff löst sich in Alkohol, schwer in Wasser, mit grünblauer Farbe und stimmt in allen Eigenschaften mit dem vorigen überein. — Oder 30 Teile Chinaldinjodäthylat werden gelöst in 150 Teilen

heißen Pyridins; zur heißen Lösung fügt man 10 Teile Formaldehyd von 40 Proz. und 10 bis 15 Teile Natronlauge von 16 Proz., worauf man einige Minuten zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich der Farbstoff teilweise in metallglänzenden Kristallen ab. Man verdünnt mit etwa 500 Teilen Wasser, filtriert den abgeschiedenen Farbstoff ab, wäscht mit Wasser und kristallisiert aus Alkohol oder Holzgeist um. Der Farbstoff löst sich in Alkohol mit blauer Farbe und stimmt in allen Eigenschaften mit den vorbeschriebenen überein. — Die so erhältlichen Farbstoffe sind wegen ihrer außerordentlichen Lichtunbeständigkeit für koloristische Zwecke nicht verwendbar; dagegen sind sie für photographische Zwecke von Bedeutung, indem sie den Halogensilberemulsionen den höchsten Grad von Empfindlichkeit gegen rotes Licht verleihen.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 175 034) werden 13 Teile Chinolin mit der berechneten Menge Dimethyl- oder Diäthylsulfat gemischt und durch Erhitzen auf etwa 120 bis 150° in das Methyl- bez. Äthylchinoliniumsulfat verwandelt. In gleicher Weise werden 15 Teile Chinaldin in das Methyl- bez. Äthylchinaldiniumsulfat verwandelt, oder 13 Teile Chinolin werden mit der berechneten Menge Toluolsulfosäureäthylester vermischt und durch Erhitzen auf etwa 120 bis 150° in das toluolsulfosaure Chinoliniumsalz verwandelt; ebenso werden 15 Teile Chinaldin in das entsprechende toluolsulfosaure Chinaldiniumsalz verwandelt. — Das Gemenge der beiden Salze wird in Alkohol gelöst, die Lösung mit 10 Teilen Formaldehyd von 40 Proz. und 25 Teilen 15proz. Natronlauge versetzt und kurze Zeit am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei sich die Lösung rasch tiefblau färbt. Man läßt nun erkalten, gießt in Wasser oder besser in Natriumsulfatlösung, sammelt den ausgeschiedenen Farbstoff auf einem Filter und kristallisiert aus Wasser oder aus Alkohol um. Der so gewonnene Farbstoff zeigt die gleichen Eigenschaften wie die in dem Hauptpatent für die halogenwasserstoffsauren Farbsalze angegebenen, ist jedoch in Wasser leichter löslich als letztere.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 178688) werden die Ätzalkalien durch Alkalisulfite ersetzt. 57 Teile Chinolinjodäthylat, 60 Teile Chinaldinjodäthylat und 100 bis 400 Teile Natriumsulfit (oder ein anderes Alkalisulfit oder Gemenge von Alkalisulfiten) werden mit 1500 Teilen Wasser heiß gelöst, worauf man 60 Teile Formaldehyd von 40 Proz. hinzufügt und im Wasserbade so lange erwärmt, bis die Menge des auskristallisierten Farbstoffes nicht mehr zunimmt. Der Rohfarbstoff wird nun von der Mutterlauge getrennt und aus Holzgeist umkristallisiert.

Verfahren zur Darstellung grüner beizenfärbender Säurefarbstoffe, der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 175825) besteht darin, daß man die Leukodisulfosäuren der Malachitgrünreihe von der allgemeinen Formel:



nach vorangegangener Diazotierung mit Salicylsäure oder Kresotinsäure kuppelt und diese Kombinationen mit PbO_2, MnO_2 u. s. w. oxydiert. Man kann auch die Diazoverbindungen der genannten Leukodisulfosäuren zuerst mit PbO_2, MnO_2 u. s. w. oxydieren und dann mit Salicylsäure oder Kresotinsäure vereinigen. — 83 k Farbsäure der Kombination m-Aminodiäthyldibenzyl-diamino-triphenylmethan-disulfosäure (aus 5-Nitro-2-sulfo-1-benzaldehyd + 2 Mol. Äthylbenzylanilin, darauf folgender Sulfierung und Reduktion nach bekannter Weise erhalten) + Salicylsäure werden in Wasser mit essigsaurem Natrium gelöst und zur klaren, schwach sauren Lösung, die etwa 1 *l* beträgt, 15 k Eisessig zugefügt. Bei ungefähr 40° läßt man in schwachem Strome 24 k Bleisuperoxyd von 100 Proz., das man zu einer feinen Paste mit Wasser angeschlämmt hat, zufließen und rührt etwa 1 Stunde. Man fällt durch Soda das gelöste Blei, filtriert und salzt aus. Der Farbstoff bildet ein dunkles Pulver, das sich leicht in Wasser mit grüner Farbe löst und vorchromierte wie nachchromierte W o l l e in wasch- und walkechten, satten grünen Tönen anfärbt.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 175 826) werden die inneren Sulfosalze verwendet. 63 k Kondensationsprodukt aus 5-Nitro-2-sulfo-1-benzaldehyd + 2 Mol. Äthylbenzylanilin werden in 255 k Schwefelsäure von 98 bis 100 Proz. gelöst und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine Probe eben in Alkali löslich ist. Man gießt das Reaktionsgemisch auf Eis, filtriert und wäscht die Schwefelsäure aus. Den Rückstand löst man in verdünnter Natronlauge, filtriert nötigenfalls und versetzt mit Essigsäure. — Oder 75 k Kondensationsprodukt aus 5-Nitro-2-sulfo-1-benzaldehyd und 2 Mol. Dibenzylanilin werden in 300 k Schwefelsäure von 96 bis 97 Proz. gelöst und auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis eben Alkalilöslichkeit eintritt. Man verarbeitet wie im I. Beispiel angegeben. — 83 k Farbsäure der Kombination m-Amino-diäthyldibenzyl-diamino-triphenylmethan-disulfoderivat (aus 5-Nitro-2-sulfo-1-benzaldehyd + 2 Mol. Äthylbenzylanilin, darauffolgender Sulfierung gemäß Beispiel I und Reduktion nach bekannter Weise erhalten) + Salicylsäure werden in Wasser mit essigsaurem Natron gelöst und zur klaren, schwach sauren Lösung, die etwa 10 hl beträgt, 15 k Eisessig zugefügt. Bei etwa 40° läßt man in schwachem Strome 24 k Bleisuperoxyd von 100 Proz., das man zu einer feinen Paste mit Wasser angeschlämmt hat, zufließen und rührt etwa 1 Stunde. Man fällt durch Soda das gelöste Blei, filtriert und salzt aus. Der Farbstoff bildet ein dunkles Pulver, das sich leicht in Wasser mit grüner Farbe löst und vorchromierte wie nachchromierte W o l l e in wasch- und walkechten satten grünen Tönen anfärbt.

Verfahren zur Darstellung blauer bis grünlich blauer Farbstoffe durch Kondensation der Gallocyaninfarbstoffe mit den Salzen der Carbonsäuren aromatischer Amine der Farbwerke vorm. Durand, Huguenin & Cp. (D. R. P. Nr. 178 841) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensation in wässeriger Lösung oder Suspension ausgeführt wird. — Es werden z. B. 26 Teile des aus Gallamid und Nitrosodiäthylanilin gebildeten Farbstoffes, 20 Teile Metamidobenzoesäure, 42 Teile 14proz. Natronlauge und 70 Teile Wasser bei Wasserbadtemperatur ungefähr 12 Stunden lang umgerührt. Innerhalb 2 Stunden werden nach und nach 16 Teile 14proz. Natronlauge zugesetzt. Nach Auflösen in Wasser unter Zusatz der notwendigen Menge Soda wird abfiltriert und der Farbstoff aus dem Filtrate ausgesalzen.

Verfahren zur Darstellung von Chinolinfarbstoffen von E. Besthorn (D. R. P. Nr. 168 948) besteht darin, daß man Chloride von Chinolin-α-carbonsäuren in indifferenten Lösungsmitteln mit Chinolinkörpern zusammenbringt. — 2 g Chinaldinsäurechlorid werden in Benzol gelöst und zu 3 g in Benzol gelöstem Chinolin gegeben; es tritt augenblicklich Rotfärbung ein. Dann wird etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt; beim Erkalten scheidet sich der Farbstoff in feinen rotbraunen Kriställchen aus. Zur Entfernung des beigemischten salzsauren Chinolins wird die Kristallmasse mit Wasser behandelt, filtriert, getrocknet und aus Benzol oder Alkohol umkristallisiert. — 5,5 g Chinaldinsäurechlorid und 11,5 g Cinchoninsäureäthyläther werden in Benzollösung zusammengebracht; es tritt schon in der Kälte Rotfärbung auf. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wird ein Teil des Benzols abdestilliert. Der Farbstoff scheidet sich dabei in Kristallkrusten von prachtvollem stahlblauen Reflex ab. Die Kristalle werden zur Entfernung von salzsaurem Cinchoninsäureäthyläther und etwa gebildeter Chinaldinsäure in der Kälte erst mit Wasser und dann mit verdünnter Sodalösung gewaschen.

Verfahren zur Darstellung grüner bis blaugrüner Farbstoffe der Anilinfarben- und Extrakt-Fabriken vorm. J. R. Geigy (D. R. P. Nr. 169 929) besteht darin, daß man p-Alkylamidobenzaldehyde mit 70- bis 100proz. Schwefelsäure bei höherer Temperatur in gemischter Kondensation einerseits mit alkylierten aromatischen Aminen oder deren Sulfosäuren, andererseits mit aromatischen Kohlenwasserstoffen oder deren Halogen-, Sulfo- oder Halogensulfoderivaten oder β-Naphtholsulfosäuren zu Leukokörpern der Diamidotriarylmethanreihe kondensiert und diese mit den gebräuchlichen Oxydationsmitteln in Farbstoffe überführt. — Es werden z. B. 14,9 k p-Dimethylamidobenzaldehyd und 15 k Dimethylanilin in 100 k 70proz. Schwefelsäure gelöst, mit 10,6 k m-Xylol versetzt und in einem verbleiten Kessel bei 100° unter Rückfluß tüchtig gerührt. Nach 30 Stunden ist die Reaktion des Aldehyds (Rotorangefärbung mit p-Phenylendiaminlösung) verschwunden, die Schmelze wird in Wasser gegossen, alkalisch gemacht und überschüssiges Öl abgetrieben; die nun

getrocknete Leukobase bildet ein schwach grün gefärbtes Pulver, leicht löslich in Benzol, schwer in warmem Alkohol und Ligroin. — Zur Überführung in den Farbstoff werden 17,9 k Leukobase in 23,8 k Salzsäure 26,88proz. und 8 hl Wasser gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur unter Rühren mit 65,75 k Bleisuperoxyd Paste 18,1proz. oxydiert. Nach dem Ausfällen des Bleis mit Glaubersalz wird der Farbstoff aus dem Filtrat als harzige, metallglänzende Masse mit Kochsalz gefällt und getrocknet. Er bildet ein kupferglänzendes, in Wasser mit grüner, in konzentrierter Schwefelsäure mit oranger Farbe, leicht lösliches Pulver. Tannierte Baumwolle wird alkaliecht rein grün gefärbt. — 16,3 k p-Äthylamido-m-tolylaldehyd und 15 k Dimethylanilin werden in 100 k 80proz. Schwefelsäure mit 16,3 k α-Chlornaphthalin unter Rühren bei 120° kondensiert. Nach 24 Stunden ist die Reaktion beendet, worauf man wie nach Beispiel I weiter verarbeitet. Die schwach bräunlich gefärbte, bei Wasserbadtemperatur zusammensinternde Leukobase löst sich leicht in Benzol, ziemlich schwer in heißem Alkokol und Ligroin. Der anolog dem Beispiel I dargestellte Farbstoff ist ein kupferglänzendes, in warmem Wasser mit grüner Farbe leicht lösliches Pulver. Tannierte Baumwolle wird bläulichgrün gefärbt.

Verfahren zur Darstellung alkaliechter grüner, basischer Farbstoffe der Malachitgrünreihe der Anilinfarben- und Extraktfabrik (D. R. P. Nr. 178 769) besteht darin, daß man Tetraalkyldiamidobenzhydrole mit m-Xylol bez. Rohxylol entweder mit konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte oder mit 65 bis 80proz. Schwefelsäure bei Wasserbadwärme kondensiert und die entstehenden Leukobasen zu Farbstoffen oxydiert. — 27 k Tetramethyldiamidobenzhydrol werden in 100 k konzentrierter Schwefelsäure gelöst und bei 0 bis 10° mit 10,6 k m-Xylol etwa 4 Stunden bis zum Verschwinden des Hydrols gerührt. Man gießt dann in 5 hl Wasser und fällt die Leukobase als grauweißen Niederschlag mit Soda aus. Dieser löst sich getrocknet leicht in Benzol und Aceton, schwer in Alkohol. Aus Aceton erhält man fast farblose, wohl ausgebildete Prismen, die bei 198 bis 199° schmelzen. — Zur Oxydation werden 17,9 k Leukobase in 27 k 26,9proz. Salzsäure und 9 hl Wasser gelöst und mit 65 k 18,2proz. Bleisuperoxydpaste oxydiert und 1 Stunde gerührt. Man fällt das Blei mit Glaubersalz, erwärmt auf 80° und salzt das Filtrat mit Kochsalz allein oder unter Zusatz von Chlorzink aus. Der getrocknete Farbstoff ist ein kupferrot glänzendes Pulver, leicht löslich auch in kaltem Wasser mit grüner Farbe; diese Lösung wird mit Ammoniak in der Kälte langsam, in der Wärme rasch entfärbt unter Fällung von Carbinolbase. Die malachitgrün ähnlichen Färbungen auf tannierter Baumwolle zeichnen sich durch große Alkaliechtheit aus.

Die Lichtechtheit und das Verhalten verschiedener Teerfarbstofflacke als Druckfarben bespricht E. Valenta (Chemzg. 1906, 901).

Die Bedeutung der chemischen Eigenschaften der basischen Anilinfarbstoffe für deren schädliche Wirkung auf die Augenschleimhaut untersuchte A. Vogt (Zft. Augenheilk. 15, 1).

Konstitution und Körperfarbe von Nitrophenolen besprechen A. Hantzsch (Ber. deutsch. 1906, 1084), G. v. Georgievics (das. S. 1536), H. Kauffmann (das. S. 1959), A. Hantzsch (das. S. 153) die Natur der Oxazin- und Thiazin-Farbstoffe.

Die Färbeeigenschaften des Trioxyflavonols besprechen St. v. Kostanecki und V. Lampe (Ber. deutsch. 1906, 92), E. Noelting und E. Witte (das. S. 2749), — die der Kondensationsprodukte von Chinaldin mit Aldehyden, — H. Führer (das. S. 2437), — die Konstitution der Farbammoniumbasen.

Methylengrün untersuchten R. Gnehm und E. Walder (Ber. deutsch. 1906, 1020), — F. Kehrmann (das. S. 1403) Methylen-Azur.

Naphthalin- und Anthracenfarbstoffe.

Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Farbstoffs der Naphthalinreihe der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 167 641) besteht darin, daß man Naphthazarin in wässeriger Lösung mit mehr als 2 Mol. Natronlauge, zweckmäßig unter Einleiten von Luft, erhitzt, bis die blaue Farbe der Lösung in eine fuchsinrote übergegangen ist, mit Säuren fällt und das erhaltene Produkt event. noch mit Bisulfit behandelt. — Es werden z. B. 100 k Naphthazarin in Paste 50 Proz. mit 50 hl Wasser und 220 k Natronlauge 30° Bé. unter Einleiten von Luft so lange gekocht, bis die Lösung fuchsinrot geworden ist, was in 3 bis 4 Stunden der Fall ist. Man läßt sodann abkühlen, fällt das Naphthopurpurin mit Schwefelsäure, filtriert und wäscht. Die Ausbeute ist quantitativ. — Der Farbstoff färbt Wolle in essigsaurem Bade orangerot an; durch Nachchromieren erhält man rotstichige schwarze Nuancen. Mit Chromacetat auf Baumwolle gedruckt, liefert er ein sehr echtes, sattes Schwarz.

Farbstoffe der Anthracenreihe. Dieselbe Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 168 042) ändert das Verfahren des Pat. 138 167 (J. 1904, 170) dahin, daß man hier Antimonpentachlorid in der Wärme in Gegenwart eines Verdünnungsmittels auf Indanthren einwirken läßt. — Es werden z. B. 10 k Indanthren mit 100 k Nitrobenzol und 30 k Antimonpentachlorid während 1 Stunde gekocht und langsam abkühlen gelassen. Das chlorierte Indanthren bez. dessen Azin kristallisiert aus der Schmelze in grünen Nadeln. Man saugt ab, wäscht mit etwas Nitrobenzol und darauf Alkohol und Äther aus.

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe der Badischen Anilin- und Sodafabrik

(D. R. P. Nr. 172 609) besteht darin, daß man die nach dem Verfahren des Pat. 171 939 aus Amidoanthrachinonen und Glycerin darstellbaren Kondensationsprodukte mit kaustischen Alkalien behandelt. — Es wird z. B. 1 Teil des Kondensationsproduktes aus β-Amidoanthrachinon, Glycerin und Schwefelsäure bei etwa 150° in 6 Teile geschmolzenes Kalihydrat eingetragen. Die Temperatur wird unter beständigem Rühren der Schmelze auf 225 bis 230° gesteigert und so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis eine in Wasser gelöste Probe keine Zunahme der Farbstoffbildung mehr zeigt. Die Schmelze wird alsdann mit der etwa 50fachen Menge Wasser versetzt, aufgekocht, kochend filtriert und der Niederschlag heiß gewaschen. Man erhält eine dunkelviolettbraun gefärbte Paste. Der Farbstoff ist in Wasser unlöslich, auch in Natronlauge ist der Farbstoff unlöslich; mit alkalischer Hydrosulfitlösung gibt er beim Erwärmen eine blau gefärbte Küpe, welche die vegetabilische Faser rein blau anfärbt; beim Auswaschen geht die Farbe langsam in Violett über. Die so erzielten Färbungen zeigen eine hervorragende Licht-, Chlor- und Seifenechtheit. — An Stelle des geschmolzenen Kalihydrats können auch andere ätzende Alkalien oder Gemenge von solchen mit und ohne Zusatz indifferenter Verdünnungsmittel verwendet werden. Besonders glatt und schon bei niedrigerer Temperatur verläuft die Reaktion unter Anwendung sehr konzentrierten alkoholischen Kalis. — Zur Herstellung des Farbstoffes wird 1 Teil des Kondensationsproduktes aus β-Amidoanthrachinonsulfosäure, Glycerin und Schwefelsäure in 6 Teile geschmolzenes Kalihydrat bei etwa 110° eingetragen und die Temperatur der Schmelze unter beständigem Rühren auf 230 bis 235° gesteigert. Diese Temperatur wird so lange beibehalten, bis eine Probe der Schmelze keine Zunahme der Farbstoffbildung mehr zeigt. Nach Beendigung der Reaktion gießt man in Wasser, kocht auf, filtriert heiß, kocht den Niederschlag nochmals mit verdünnter Schwefelsäure aus und wäscht so lange mit heißem Wasser, bis letzteres nicht mehr gelb gefärbt abläuft. Man erhält eine violettbraune Paste, die in heißem Wasser und in verdünnter Natronlauge völlig unlöslich ist. Der Farbstoff ist also unter Abspaltung der Sulfogruppe entstanden und ist in seinen Eigenschaften und Reaktionen völlig identisch mit dem im vorigen Beispiel beschriebenen Farbstoff. — Ganz analoge Farbstoffe erhält man, wenn man die Kondensationsprodukte aus 2.6- und 2.7-Diamidanthrachinon und Glycerin der Kalischmelze unterwirft.

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 176 956) besteht darin, daß man 4-Halogen-1-amidoanthrachinone, welche in Orthostellung zur Amidogruppe substituiert sind, mit Salpeterschwefelsäure und darauf mit Phenolen oder Aminen bez. deren Derivaten behandelt und das Reaktionsprodukt sulfiert. — 10 k 4-Chlor-1-amido-2-methylanthrachinon werden in der Kälte gelöst in 100 k Schwefelsäure von 66 Bé. und hierauf ebenfalls in der Kälte versetzt mit 10 k Nitriersäure (enthaltend etwa 20 bis 21 Proz. HNO_3).

Die Masse färbt sich sofort intensiv rotbraun. Nach etwa 1- bis 2stündigem Rühren trägt man 10 bis 15 k Phenol ein, worauf die Schmelze sofort eine schöne tiefblaue Farbe annimmt, welche jedoch nicht dem reinen Endprodukt eigen ist. Nach 2 bis 3 Stunden Rühren wird in Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert, gewaschen und getrocknet. — Aus 20 bis 30 Teilen Naphthalin kristallisiert bildet die Substanz dunkelblaue Kristallflitter. — An Stelle von Phenol lassen sich auch andere Phenole oder Phenolderivate, wie Resorcin, Pyrogallol, α- und β-Naphthol, Gallussäure u. s. w., oder auch Amidoverbindungen, z. B. Anilin, α- und β-Naphthylamin, 1.5-Naphthylendiamin, Anthranilsäure o. dgl., verwenden. — Um aus der Verbindung die Farbstoffsulfosäure darzustellen, werden 10 k des erhaltenen blauen Farbkörpers in 100 bis 200 k rauchende Schwefelsäure von z. B. 45 Proz. SO_3-Gehalt und 10 k getrocknete Borsäure eingetragen und hierauf 1 bis 2 Stunden auf 100 bis 120° erhitzt. Die Schmelze wird in Wasser gegossen, der Farbstoff filtriert und mit schwacher Kochsalzlösung neutral gewaschen. Zum Färben wird er am besten in Teigform verwendet; er erzeugt auf gebeizter und auf ungebeizter Wolle kräftige blaue Nuancen.

Zur Darstellung von Küpenfarbstoffen behandelt die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 177574) die durch Behandlung von Benzanthronchinolinen oder Benzanthronen mit Alkali entstehenden Farbstoffe mit Halogenen oder halogenentwickelnden Mitteln. 1 Teil Cyananthren (Franz. Pat. 349551 vom 22. Juni 1905) wird in 10 Teilen Eisessig suspendiert, mit 4 Teilen Brom versetzt und so lange am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, bis die Bromwasserstoffentwickelung aufgehört hat. Nach dem Erkalten wird der Farbstoff abfiltriert, mit Eisessig gewaschen und getrocknet. — Oder 1 Teil Cyananthren wird in 10 Teilen Nitrobenzol suspendiert und bei gewöhnlicher Temperatur versetzt mit 1 Teil Sulfurylchlorid. Die Mischung wird so lange auf 60 bis 70° erhitzt, bis die Salzsäureentwickelung nachgelassen hat; durch Verdünnen mit Alkohol wird das gebildete Chlorcyananthren ausgefällt, es wird abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. — Selbstverständlich können an Stelle des Nitrobenzols bez. Eisessigs auch andere indifferente Suspensions- bez. Lösungsmittel Verwendung finden und ebenso können statt Sulfurylchlorid, Chlor und Brom auch halogenentwickelnde Mittel verwendet werden. An Stelle von Cyananthren kann man auch das Violanthren (Franz. Pat. 349531) oder andere aus Benzanthronen oder Benzanthronchinolinen dargestellte Farbstoffe anwenden.

Verfahren zur Darstellung grüner Farbstoffe der Anthracenreihe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 166433) besteht darin, daß man gemäß Pat. 86150 u. 91150 die durch Sulfieren bei Gegenwart von Borsäure erhältlichen Sulfosäuren des 1.4.5-Trioxyanthrachinons und des Alizarinbordeaux mit primären Arylaminen kondensiert. — Man trägt z. B. in 100 k geschmolzenes p-Toluidin unter Rühren 10 k Zinnchlorür,

10 k 1.4.5-Trioxyanthrachinonmonosulfosäure (p-Toluidinsalz) und 5 k kristallisierte Borsäure ein. Man erwärmt nun unter Luftzutritt auf 100 bis 120° so lange, bis die Schmelze eine grüne Farbe angenommen hat, die sich bei längerem Erhitzen nicht weiter ändert. Man läßt dann auf 70° abkühlen und versetzt mit Methylalkohol, wobei sich der Farbstoff (als p-Toluidinsalz) in schönen Kristallen abscheidet. Dieselben werden abfiltriert, mit Methylalkohol gewaschen und in bekannter Weise in das Natronsalz übergeführt. Letzteres ist in kaltem Wasser sehr schwer, etwas leichter in heißem Wasser löslich. Auf ungebeizter oder chromierter Wolle erhält man sehr echt grüngelbe Nuancen. In allen Eigenschaften und Reaktionen ist der Farbstoff identisch mit demjenigen, welchen man durch Sulfieren von α-Oxychinizaringrün bei Gegenwart von Borsäure erhält. — In analoger Weise werden die Kondensationsprodukte mit anderen Aminen, sowie die Kondensationsprodukte der Alizarinbordeauxsulfosäure mit Aminen dargestellt. Bei Anwendung von letzterer Sulfosäure ist es zweckmäßig, die doppelte Menge Zinnchlorür anzuwenden.

Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der 1.4-Diarylido-5-oxyanthrachinone, welche Sulfogruppen im Anthrachinonkern enthalten, derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 170 113), besteht darin, daß man 1.4-Diarylido-5-oxyanthrachinone bei Gegenwart von Borsäure sulfiert. Es werden z. B. in 200 k Oleum von 20 Proz. Anhydridgehalt unter Rühren 15 k kristallisierte Borsäure eingetragen. Wenn die Borsäure gelöst und das freie Anhydrid verschwunden ist, kühlt man auf 30° ab und trägt unter Rühren 20 k α-Oxychinizaringrün ein. Nach erfolgter Lösung läßt man bei 30 bis 40° so lange rühren, bis eine in Wasser gegossene Probe auf Zusatz von 10 bis 20 Proz. Pyridin eine ganz klare Lösung gibt. Man gießt hierauf in 30 hl Wasser, wobei sich die in verdünnten Säuren fast ganz unlösliche Monosulfosäure abscheidet. Dieselbe wird abfiltriert, mit etwas kaltem Wasser gewaschen und durch Auflösen in viel kochendem Wasser und Versetzen mit Kochsalzlösung in das Natriumsalz übergeführt. Letzteres ist in kochsalzhaltigem Wasser sehr wenig löslich und scheidet sich sofort ab. Das so erhaltene Natronsalz, von der wahrscheinlichen Konstitution

OH NHC_7H_7

$NaSO_3$ CO

CO

NHC_7H_7

ist in heißem Wasser schwer, leichter in verdünnter Essigsäure löslich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist violettblau, wodurch sie sich von den übrigen Sulfosäuren des α-Oxychinizaringrüns unterscheidet, welche sich in konzentrierter Schwefelsäure grünblau bis blau-

grün lösen. Die Färbungen auf ungebeizter oder chromierter *Wolle* sind gelbstichiger als die anderen Sulfosäuren. Der im *Baumwolldruck* damit erzeugte Chromlack zeichnet sich durch große Seifenechtheit aus. — 20 k α-Oxychinizaringrün werden, wie oben angegeben, in die Monosulfosäure verwandelt. Dann läßt man zur Sulfirungsschmelze langsam 80 k 40proz. Oleum zufließen und rührt bei 30 bis 50° so lange, bis eine Probe sich in kaltem Wasser leicht und vollkommen auflöst. Man gießt dann in 3 hl Eiswasser und scheidet aus der erhaltenen Lösung die neue Sulfosäure (wahrscheinlich eine Disulfosäure mit einer Sulfogruppe im Anthrachinonkern und einer in einem p-Toluidinrest) durch Kochsalz ab. Man erhält so einen dunkelgrünen kristallinischen Niederschlag, der abfiltriert und mit 10proz. Kochsalzlösung gewaschen wird. Diese leicht lösliche Sulfosäure löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe und liefert in Färbung und Druck außerordentlich reine gelbgrüne Nuancen. Analog dem oben speziell angewendeten 1.4-Di-p-toluido-5-oxyanthrachinon verhalten sich die entsprechenden anderen Arylidoderivate.

Verfahren zur Darstellung von Azinderivaten der Anthrachinonreihe der Farbenfabriken vorm. *Fr. Bayer & Cp.* (D. R. P. Nr. 170 562) besteht darin, daß man *o-Diamidoanthrachinone* mit o-Diketonen kondensiert. — Man läßt in eine siedend heiße Lösung von 24 k 2.3-Diamidoanthrachinon in 15 hl Eisessig eine heiße Lösung von 15,8 k β-Naphthochinon in 2 hl Eisessig einlaufen. Die Reaktion tritt sofort ein, und das gebildete Azin scheidet sich in sehr reiner Form in Nädelchen aus. Es färbt *Baumwolle* in der Küpe in schönen gelben Tönen an. — Oder zu einer heißen Lösung von 24 k 2.3-Diamidoanthrachinon in 20 hl Eisessig wird eine Lösung von 21 k Phenanthrenchinon in 2 hl Eisessig zulaufen gelassen. Das gebildete Azin kristallisiert fast momentan in gelben Nädelchen aus, die schon sehr rein sind. — Oder 24 k 2.3-Diamidoanthrachinon werden in 15 bis 20 hl Eisessig gelöst und zu dieser Lösung 21 k β-Anthrachinon, in 2 hl Eisessig gelöst, zulaufen gelassen. Das so erhaltene Produkt kristallisiert aus Anilin u. s. w. in gelben Prismen. Die Konstitution ist höchstwahrscheinlich

Durch Oxydation dieser Produktes erhält man einen gelben Körper, der durch Reduktion in einen blauen *Küpenfarbstoff* übergeht. — Zur Kondensation des Oxydationsproduktes von *Alizarinblau* mit 2.3-Diamidoanthrachinon werden 20 k Alizarinblau in 150 *l* Eisessig suspendiert. Bei 10 bis 20° läßt man allmählich 20 *l* Salpetersäure (42° Bé.) zufließen. Nach einiger Zeit fällt das Oxydationsprodukt in

gelben prismatischen Kriställchen aus. Man saugt ab und wäscht mit Eisessig bis zum Verschwinden der Salpetersäure aus. — Man trägt in eine Lösung von 24 k 2.3-Diamidoanthrachinon in 18 bis 20 hl Eisessig in der Wärme langsam 31 k des Oxydationsproduktes ein. Dasselbe bildet mit 2.3-Diamidoanthrachinon in dem Maße, wie es sich löst, ein gelbes, schwer lösliches Kondensationsprodukt, welches Baumwolle in der Küpe in schönen grünen Tönen anfärbt. — Oder in eine Lösung von 24 k 1.2-Diamidoanthrachinon in 20 hl Eisessig wird eine heiße Eisessiglösung von 21 k Phenanthrenchinon eingetragen. Nach einigem Stehen fällt das Produkt in gelben, rosettenförmig gruppierten Nädelchen aus. — Oder man mischt eine siedend heiße Lösung von 24 k 1.2-Diamidoanthrachinon in 20 hl Eisessig mit einer heißen Lösung von 21 k β-Anthrachinon in 2 bis 4 hl Eisessig. Man erhält so zwei Reaktionsprodukte, von denen das eine (Produkt A) in hellen bräunlichroten Nadeln, das andere (Produkt B) in dunkeln körnigen Kriställchen auskristallisiert. Die blaue Lösung des Körpers A in Salpetersäure (von 42° Bé.) wird beim Erwärmen intensiv rot, die blaugrüne Lösung des Körpers B braun. Die beiden Substanzen gehen durch Oxydation in ein gelbes Azin über, das bei der Reduktion einen blauen Küpenfarbstoff liefert.

Verfahren zur Darstellung von Urethanen der Polynitroaminoanthrachinone der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 171588) besteht darin, daß man die Urethane der Aminoanthrachinone mit Nitrierungsmitteln im Überschuß behandelt. Durch Verseifen gehen diese Urethane in die entsprechenden Polynitroaminoanthrachinone über, die als Ausgangsmaterialien für Farbstoffe von hoher technischer Bedeutung sind. 10 k des Urethans aus 1.5-Diaminoanthrachinon werden in 25 k Eisessig und 100 k Monohydrat gelöst und mit 10 k Salpetersäure von 48° Bé. nitriert. Beim Eingießen in Wasser erhält man das Urethan des 2.4.6.8-Tetranitro-1.5-diaminoanthrachinons, welches durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol in orangefarbenen Blättchen rein erhalten werden kann. Die Verseifung der Nitrourethane geschieht z. B. folgendermaßen: Man löst 10 k des Urethans des 2.4-Dinitro-1-aminoanthrachinons in 100 k Schwefelsäure von 66° Bé. und erhitzt bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung auf 80°. Nach dem Eingießen in Eiswasser scheidet sich das 2.4-Dinitro-1-aminoanthrachinon in roten Flocken ab.

Verfahren zur Darstellung eines Oxydationsproduktes des Alizarinblau bez. von salzartigen Verbindungen jenes Körpers der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 171836) besteht darin, daß man auf Alizarinblau in neutraler oder saurer Lösung oder Suspension nur so lange Oxydationsmittel einwirken läßt, als noch ein gelbes Produkt gebildet wird. — Es werden z. B. 50 k 20proz. Alizarinblaupaste mit 4 hl Wasser angeschlämmt, 40 *l* rauchende Salzsäure zugegeben und nun bei einer Temperatur von 25° unter starkem

Rühren 75 *l* einer 55 g wirksames Chlor im Liter enthaltenden Natriumhypochloritlösung hinzufließen gelassen. Vorübergehend entsteht eine hellgelbe Lösung, aus welcher sich das Alizarinblauchinon bald in hellgelben kleinen Kristallen in reichlicher Menge abscheidet. Die Verbindung wird abgesaugt und kann dann sofort weiter verarbeitet, z. B. der Behandlung mit Ammoniak unterworfen werden. In der Mutterlauge befindliche kleine Mengen Alizarinblauchinon können durch Zusatz von Kochsalz abgeschieden werden. Man kann die Reaktion auch bei höherer Temperatur z. B. bei 50 bis 60° ausführen. — Das so erhaltene Alizarinblauchinon ist in konzentrierter Salzsäure mit reingelber Farbe leicht löslich. Durch Reduktionsmittel geht es außerordentlich leicht in Alizarinblau über. — Oder in eine Mischung von 100 k Salpetersäure von 42° Bé. und 80 k Wasser werden bei einer Temperatur von 20 bis 30° und unter gutem Rühren 50 k fein gepulvertes Alizarinblau eingetragen. Unter Entweichen von salpetrigen Dämpfen verwandelt sich das Alizarinblau fast augenblicklich in ein gelbes Oxydationsprodukt. Wenn kein unverändertes Alizarinblau mehr nachzuweisen ist, rührt man noch eine Stunde weiter, verdünnt dann mit 150 *l* Wasser und saugt den gelben Niederschlag ab. Dieser, der ebenfalls zur Weiterverarbeitung ohne weiteres verwendbar ist, stellt eine lockere Verbindung des Alizarinblauchinons mit Salpeter- oder salpetriger Säure dar. Beim Erhitzen mit Eisessig entweichen salpetrige Dämpfe, beim Erwärmen mit Alkohol wird die Verbindung ebenfalls zerlegt und das reine Alizarinblauchinon scheidet sich entweder sofort (bei geringen Alkoholmengen) oder beim Erkalten aus der Lösung schön kristallinisch aus. — In ganz analoger Weise findet die Darstellung des Alizarinblauchinons unter Anwendung der anderen gebräuchlichen Oxydationsmittel statt, wobei auch andere Verdünnungs- oder Lösungsmittel angewendet werden können. So kann man beispielsweise in Wasser mit Brom, in Eisessig mit Salpetersäure, in konzentrierter Schwefelsäure mit Braunstein oxydieren u. s. w.

Zur Hydroxylierung von Anthrachinon-α-sulfosäure erhitzen die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D.R.P. Nr. 172 688), anstatt wie im Verfahren des Hauptpat. (155 045) Anthrachinon-α-sulfosäure mit hochprozentiger rauchender Schwefelsäure zu behandeln, hier zur Darstellung von Di- bez. Trioxyanthrachinon-α-sulfosäuren die Anthrachinon-α-sulfosäuren mit niedrigerprozentiger rauchender Schwefelsäure (bis zu 45 Proz. Anhydridgehalt) mit oder ohne Zusatz von Borsäure, bis Di- bez. Trihydroxylierung eingetreten ist. — 50 k anthrachinon-α-monosulfosaures Kalium werden mit 10 k Borsäure (bei 100° entwässert) und 500 k Oleum, 40proz., mehrere Stunden auf 130 bis 135° erhitzt. Nach dem Erkalten läßt man die Schmelze in 1000 k Eiswasser einlaufen und kocht, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist. Nach dem Erkalten erstarrt die Schmelze zu einem Kristallbrei von Monokaliumsalz einer neuen Alizarindisulfosäure, während in der Mutterlauge die gleich-

zeitig entstandene Chinizarin-α-monosulfosäure gelöst bleibt und durch Kochsalz ausgefällt werden kann. Die abgeschiedene Alizarindisulfosäure wird durch Lösen in Wasser und Aussalzen mit Kochsalz gereinigt. — Die Alizarin-3.5-disulfosäure färbt auf tonerdegebeizter Wolle ein leuchtendes Rot, auf chromierter Wolle bordeauxrot; die Ausfärbungen sind wesentlich blauer als diejenigen der Alizarin-β monosulfosäure. Sie hat wahrscheinlich folgende Formel:

CO OH

—OH

—SO_3H

SO_3H CO

Beim Erhitzen mit 70proz. Schwefelsäure auf etwa 180° erhält man Alizarin-5-sulfosäure. — Zur Darstellung von Purpurin-3.8-disulfosäure werden 50 k anthrachinon-1.5-disulfosaures Kalium mit 10 k Borsäure (bei 100° entwässert) und 500 k Oleum, 40proz., mehrere Stunden im Druckkessel unter Umrühren auf 130 bis 135° (6 bis 7 Atm.) erhitzt. Die erkaltete Schmelze läßt man in 3000 k Eiswasser einlaufen und kocht, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist. Beim Erkalten erhält man einen kristallinischen Brei des Monokaliumsalzes einer Purpurindisulfosäure. Durch Umkristallisieren aus verdünnter Salzsäure erhält man die freie Sulfosäure in Gestalt bronzeglänzender, gelbroter Blättchen oder zugespitzter Prismen. Die so erhaltene Purpurindisulfosäure färbt auf tonerdegebeizter Wolle ein sehr klares lebhaftes Rot, auf chromierter Wolle bordeauxrot. — In gleicher Weise verläuft die Reaktion, wenn man in obigem Beispiel die Anthrachinon-1.5-disulfosäure durch Anthrachinon-1.8-disulfosäure ersetzt. — 50 k 1.8-Anthrachinondisulfosäure werden mit 500 k rauchender Schwefelsäure von 20 Proz. SO_3-Gehalt auf 130 bis 140° erhitzt, bis keine weitere Zunahme an Purpurin-3.8-disulfosäure mehr wahrzunehmen ist und eine Probe sich purpurrot in Natronlauge löst. Die Aufarbeitung der Schmelze geschieht in der im ersten Beispiel angegebenen Weise. — 100 k 1.8-oxyanthrachinonsulfosaures Kalium werden mit 30 k kristallisierter Borsäure, 2 k Quecksilberoxyd und 1000 k Oleum von 20 Proz. SO_3-Gehalt so lange erhitzt, bis eine aufgearbeitete Probe in Natronlauge rein blau löslich ist und die Lösung derselben in Schwefelsäure auf Zusatz von Borsäure das Spektrum der Chinizarin-α-β-disulfosäure zeigt. Man läßt die Schmelze in 6000 k Eiswasser laufen, kocht, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist, und salzt mit Chlorkalium aus. Intermediär entsteht bei der Reaktion die im I. Beispiel erwähnte Chinizarin-α-monosulfosäure.

Verfahren zur Darstellung flavanthrenartiger Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe der Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. (D.R.P. Nr. 172 733) besteht darin, daß man 1.3-

Dihalogen-2-amidoanthrachinone mit Metallsalzen bei Gegenwart stark alkalisch wirkender Agenzien behandelt. — 10 k 1.3-Dibrom-2-amidoanthrachinon werden mit 100 k Nitrobenzol, 0,5 k Kupferchlorid, 4 k gepulvertem Ätznatron auf 150° etwa 2 bis 4 Stunden erhitzt, bis an einer herausgenommenen Probe keine Farbstoffzunahme mehr zu erkennen ist. Man kühlt nun auf 100° ab, preßt ab und wäscht mit Nitrobenzol, Alkohol und verdünnter Salzsäure aus. Man erhält so den Farbstoff in mikroskopischen gelben Nädelchen, die u. U. mit blauen Kriställchen des nach dem Verfahren des Pat. 158 474 erhältlichen Farbstoffes gemischt sind. Zur Isolierung des neuen Produktes wird dieses Gemisch in 30 Teilen Schwefelsäure von 66° Bé. gelöst und in diese Lösung allmählich die gleiche Menge Schwefelsäure von 66° Bé. eingerührt. Nach dem Erkalten scheidet sich der blaue Farbstoff kristallisiert ab; man filtriert und gießt die Lösung in Wasser, wobei sich der gelbe Farbstoff abscheidet. Derselbe verhält sich dem Flavanthren sehr ähnlich und bildet wie dieses eine blaue Küpe, aus welcher ungebeizte Baumwolle zunächst blau angefärbt wird; die Blaufärbung geht an der Luft in Braungelb über. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Produkt gelborange mit Fluorescenz, in Oleum von 40 Proz. violett. — Ganz analog verläuft die Reaktion, wenn an Stelle des Ätznatrons andere stark basische Agenzien, wie z. B. Ätzkali oder Natriumamid, in geeigneten Verdünnungsmitteln, z. B. Naphthalin u. s. w., verwendet werden. Aus 1.3-Dichlor-2-amidoanthrachinon erhält man ein analoges Produkt.

Verfahren zur Darstellung eines blaugrünen Säurefarbstoffes der Anthracenreihe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 172 575) besteht darin, daß man Dinitroanthrarufindisulfosäure in neutraler Lösung mit Schwefelalkalien oder Sulfhydraten behandelt. — Es werden z. B. 10 k dinitroanthrarufindisulfosaures Natrium $C_{14}H_2O_2(NO_2)_2(OH)_2(SO_3Na)_2$ in 5 hl heißem Wasser gelöst; unter beständigem Umrühren läßt man hierzu bei 75° eine Lösung von 20 k kristallisiertem Schwefelnatrium ($Na_2S + 9\,H_2O$) in 1 hl Wasser einlaufen. Die Lösung wird erst mißfarbig, dann blau, und bald beginnt der neue Körper sich in feinen grünblauen Nadeln abzuscheiden. Wenn deren Menge nicht mehr zunimmt, filtriert man ab und wäscht mit etwas kaltem Wasser nach. Man erhält so den neuen Farbstoff in großer Reinheit, während mitentstandene Diamidoanthrarufindisulfosäure in Lösung bleibt. Unter Zuhilfenahme des in verdünnter Natronlauge schwer löslichen Natronsalzes kann der Farbstoff noch weiter gereinigt werden. — 10 k dinitroanthrarufindisulfosaures Natrium werden in 5 hl heißem Wasser gelöst und bei 80° unter Rühren 40 *l* einer 13proz. Natriumsulfhydratlösung, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, zulaufen gelassen. Unter Blaufärbung der Flüssigkeit findet bald eine reichliche Abscheidung des neuen Farbstoffes in Form feiner Kristalle statt. Dieselben werden abfiltriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen,

bis keine mitentstandene Diamidoanthrarufindisulfosäure mehr in Lösung geht.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 178 840) behandelt man Dinitroanthrarufindisulfosäure statt mit Schwefelalkalien oder Sulfhydraten hier mit Thioschwefelsäure oder deren Salzen in neutraler oder saurer Lösung mit oder ohne Zusatz von schwefliger Säure oder deren Salzen. 10 k dinitroanthrarufindisulfosaures Natron, 5 hl Wasser und 40 k Natriumthiosulfat werden etwa 24 Stunden auf 90 bis 100° erwärmt, bis die anfangs gelbe Lösung grünblau geworden ist und eine reichliche Ausscheidung des gebildeten Farbstoffes stattgefunden hat. Man filtriert den Niederschlag ab, wäscht mit etwas kaltem Wasser aus, löst den Niederschlag wieder in heißem Wasser und versetzt mit verdünnter Natronlauge, wodurch der grüne Farbstoff in reiner Form ausgeschieden wird. — 10 k dinitroanthrarufindisulfosaures Natrium, 5 hl Wasser, 14 k Natriumthiosulfat, 20 k neutrales Natriumsulfit und 60 k Eisessig werden unter Rückfluß zum Kochen erhitzt. Die Flüssigkeit wird rasch rot, dann violett und schließlich grünblau. Gleichzeitig scheidet sich der Farbstoff in feinen Kristallnadeln ab. Wenn deren Menge nicht mehr zunimmt und sich die Farbe der Flüssigkeit bei weiterem Kochen nicht mehr ändert, läßt man auf 50° abkühlen, filtriert den abgeschiedenen Farbstoff ab und wäscht mit etwas kaltem Wasser aus. — 10 k dinitroanthrarufindisulfosaures Natron, 5 hl Wasser, 40 k Natriumthiosulfat und 40 k Ameisensäure werden etwa 24 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Wenn sich eine genügende Menge des grünen Farbstoffes ausgeschieden hat, filtriert man ab und reinigt den Niederschlag, wie im I. Beispiel angegeben.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 179 671) ersetzt man die Dinitroanthrarufindisulfosäure durch das gemäß Pat. 176 955 durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dinitroanthrarufindisulfosäure erhältliche Umwandlungsprodukt. Das aus 10 k dinitroanthrarufindisulfosaurem Natron erhaltene Umwandlungsprodukt wird in 4 hl Wasser zerteilt und mit einer Lösung von 20 k kristallisiertem Schwefelnatrium versetzt. Man erwärmt nun auf dem Wasserbade; die Flüssigkeit färbt sich erst blau, dann grün, und bald beginnt sich der grüne Farbstoff kristallinisch abzuscheiden. Wenn dessen Menge nicht mehr zunimmt, filtriert man ihn ab und wäscht mit etwas kaltem Wasser nach. — Man kann auch eine Lösung von Dinitroanthrarufindisulfosäure mit einer zur Entwickelung der nötigen Menge Schwefelwasserstoff erforderlichen Menge Säure versetzen und dann langsam eine Lösung eines Schwefelalkali oder Sulfhydrates zufließen lassen, dessen Menge so bemessen ist, daß nach Abstumpfen der Säure der verbleibende Überschuß genügt, um das in der ersten Phase des Prozesses gebildete Umwandlungsprodukt in den grünen Farbstoff überzuführen. — 10 k dinitroanthrarufindisulfosaures Natrium werden in 5 hl heißem Wasser gelöst, 5 k Eisessig zugegeben und dann unter Rühren bei etwa 75° durch ein bis zum Boden des Gefäßes reichendes Rohr eine Lösung von 25 k kristallisiertem

Schwefelnatrium in 1 hl Wasser langsam zufließen gelassen. Im ersten Stadium der Reaktion, so lange die Flüssigkeit noch sauer ist, wird durch den entwickelten Schwefelwasserstoff das im Pat. 176 955 beschriebene Umwandlungsprodukt gebildet, welches in der zweiten Phase, nachdem die Säure abgestumpft ist, durch das überschüssige Schwefelnatrium in den grünen Farbstoff übergeführt wird.

Verfahren zur Darstellung von blauen bis blaugrünen Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe bez. der Leukoverbindungen dieser Farbstoffe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 175 626) ist dadurch gekennzeichnet, daß man α-Amidoanthrachinone mit Alkaliphenolaten bez. mit Gemischen von Ätzalkalien und Phenolen, mit oder ohne Zusatz eines Oxydationsmittels, erhitzt. — In 100 k auf 150° erwärmten Phenols werden 10 k α-Monoamidoanthrachinon gelöst, dazu $2^1/_2$ k chlorsaures Kali gegeben und dann portionenweise 50 k Kalihydrat eingetragen. Die homogene Mischung wird dann $^1/_2$ Stunde lang auf 250° erhitzt, die Schmelze hierauf in 15 bis 30 hl Wasser eingetragen, aufgekocht, der abgeschiedene Farbstoff abfiltriert und, wie oben angegeben, gereinigt. — Das so erhaltene Produkt scheint im wesentlichen aus dem nach Pat. 158 287 aus 1-Amido-2-halogenanthrachinon erhältlichen und dort beschriebenen blauen Küpenfarbstoff zu bestehen. — In ganz analoger Weise werden die Farbstoffe aus 1.4-, 1.5- und 1.8-Diamidoanthrachinon dargestellt. Der Farbstoff aus 1.5-Diamidoanthrachinon bildet im gereinigten Zustande ein grünlichschwarzes, kristallinisches Pulver, welches in hochsiedenden Lösungsmitteln (Chinolin, Methyldiphenylamin u. s. w.) mit grüner Farbe sehr schwer löslich ist. Aus seiner oliveblauen Küpe färbt der Farbstoff ungebeizte Baumwolle in blaugrünen Nuancen von hervorragender Echtheit. — Einen sehr ähnlichen Farbstoff erhält man aus 1.8-Diamidoanthrachinon. Derselbe löst sich in konzentrierter Schwefelsäure grün, in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln ist das Produkt sehr schwer löslich mit grüner Farbe. Es bildet mit Reduktionsmitteln eine Küpe, aus welcher Baumwolle in sehr echten blaugrünen Tönen angefärbt wird. — Der in analoger Weise aus 1.4-Diamidoanthrachinon erhältliche Küpenfarbstoff löst sich ebenfalls grün in konzentrierter Schwefelsäure, er ist schwer löslich in organischen Solventien mit grüner Farbe. Ungebeizte Baumwolle wird in der Küpe in echten grünen Tönen angefärbt. — In obigem Beispiel kann das Phenol durch andere Phenole, wie Kresole, Resorcin, Naphthole u. s. w., das Ätzkali durch Ätznatron oder Gemische von Ätzkali und Ätznatron ersetzt werden.

Verfahren zur Darstellung eines violetten Säurefarbstoffs der Anthracenreihe, der beim Erwärmen, besonders in alkalischer Lösung leicht in den grünen Farbstoff des Pat. 172 575 übergeht, derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 176 641), besteht darin, daß man den grünen Farbstoff des Pat. 172 575 oder das im Pat. 176 955 beschriebene Umwandlungsprodukt oder endlich Salze der

Dinitroanthrarufindisulfosäure in neutraler oder saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff im Überschuß behandelt. — 10 k dinitroanthrarufindisulfosaures Natrium werden in 5 hl heißem Wasser gelöst, 10 k 50proz. Essigsäure zugegeben und nun bei 70 bis 75° so lange Schwefelwasserstoff durchgeleitet, bis die Farbe der Lösung durch Rot und Grünblau schließlich rotviolett wird. Man filtriert dann von abgeschiedenem Schwefel ab und salzt aus der Lösung das Additionsprodukt durch Chlorkalium aus. Man erhält so einen violetten kristallinischen Niederschlag, der sich in Wasser mit violetter Farbe löst. Auf ungebeizter Wolle erhält man in saurem Bade blauviolette Nuancen, welche bei längerem Kochen langsam grüner werden offenbar infolge Bildung des grünen Farbstoffs. — In obigem Beispiel kann bei sonst gleichbleibenden Bedingungen die Essigsäure durch Ameisensäure, Oxalsäure, Weinsäure, Benzoesäure u. s. w. oder durch Borsäure ersetzt werden, oder man kann in neutraler Lösung arbeiten. — 10 k dinitroanthrarufindisulfosaures Natrium werden in 6 bis 7 hl heißem Wasser gelöst und bei einer Temperatur von 50 bis 75° so lange Schwefelwasserstoff durchgeleitet, bis die Farbe der Lösung durch Rot und Grünblau schließlich rotviolett geworden ist. Die Isolierung des Farbstoffs geschieht wie im I. Beispiel angegeben. — 10 k dinitroanthrarufindisulfosaures Natrium und 10 k Borsäure werden in 6 hl heißem Wasser gelöst und bei 50 bis 75° so lange Schwefelwasserstoff durchgeleitet, bis die Farbe der Lösung durch Rot und Grünblau schließlich rotviolett wird. Die Isolierung des Produktes geschieht wie im I. Beispiel angegeben.

Verfahren zur Darstellung eines blauroten Farbstoffes der Anthracenreihe der Farbenfabriken vorm. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 176 955) besteht darin, daß man Salze der Dinitroanthrarufindisulfosäure in neutraler oder saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt. — 10 k dinitroanthrarufindisulfosaures Natrium werden in 5 hl heißem Wasser gelöst, 5 k Eisessig zugegeben und nun bei etwa 75 bis 80° so lange Schwefelwasserstoff durchgeleitet, bis die Lösung eine blutrote bis bläulichrote Farbe angenommen hat und ein in konzentrierter Schwefelsäure gegebener Tropfen eine bläulichrote Lösung gibt, welche auf Zusatz von Borsäure grün wird. Man filtriert dann von etwa abgeschiedenem Schwefel ab und versetzt die heiße Flüssigkeit mit Chlorkaliumlösung, worauf sich der neue Körper bald in violettroten kleinen Kristallen abscheidet, welche event. durch nochmaliges Lösen in Wasser und Ausfällen mit Chlorkalium gereinigt werden können. — Die so erhaltene Verbindung ist in Wasser mit himbeerroter Farbe löslich. Auf ungebeizter Wolle gibt sie in saurem Bade blaurote Färbungen, welche durch Zusatz von Zinnchlorür zum Färbebade schön blau werden. Die nähere Untersuchung hat jedoch ergeben, daß hierbei kein Alizarinsaphirol B entstanden ist. — In obigem Beispiel kann, ohne sonst etwas daran zu ändern, die Essigsäure durch Ameisensäure, Weinsäure, Oxalsäure, Benzoesäure u. s. w. oder durch Borsäure, Phosphorsäure ersetzt werden. Man kann ferner auch in

neutraler Lösung arbeiten. — 10 k dinitroanthrarufindisulfosaures Natrium werden in 6 hl heißem Wasser gelöst und durch diese Lösung bei 70 bis 80° so lange Schwefelwasserstoff durchgeleitet, bis die Lösung eine blutrote bis bläulichrote Farbe angenommen hat. Die Isolierung des Produktes geschieht wie oben angegeben. — 10 k dinitroanthrarufindisulfosaures Natrium und 10 k Borsäure werden in 6 hl heißem Wasser gelöst und durch diese Lösung bei 70 bis 80° so lange Schwefelwasserstoff durchgeleitet, bis die Farbe der Flüssigkeit blutrot bis blaurot geworden ist. — Statt mit fertig gebildetem Schwefelwasserstoff zu arbeiten, kann man selbstverständlich den Schwefelwasserstoff auch in der Reaktionsflüssigkeit selbst entwickeln, indem man z. B. in die sauer gehaltene Lösung der Dinitrosulfosäure eine Lösung eines Schwefelalkali oder Sulfhydrates einlaufen läßt. — 10 k dinitroanthrarufindisulfosaures Natron werden in 6 hl heißem Wasser gelöst mit 10 k Ameisensäure versetzt und nach gutem Umrühren bei einer Temperatur von 70 bis 90° einer Lösung von 9 k Schwefelnatrium in etwa 1 hl Wasser durch ein bis zum Boden des Gefäßes reichendes Rohr langsam zugegeben. Die Isolierung des Produktes geschieht wie im I. Beispiel angegeben.

Zur Herstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe kondensieren die Farbenfabriken vorm. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 178 130) Alizarin und seine Derivate mit Orthodiaminoanthrachinonen. 20 k Alizarin werden mit 20 k 1.2-Diaminoanthrachinon, 20 k Borsäure und 200 k Phenol 16 bis 20 Stunden zum Sieden erhitzt. Man gießt nach dem Erkalten in heißes Wasser, filtriert ab und wäscht mit heißem Wasser aus. Zur Reinigung wird das Produkt mit siedenden organischen Lösungsmitteln, wie Pyridin, Nitrobenzol u. s. w., extrahiert. Das Produkt ist höchst wahrscheinlich isomer mit dem Indanthren des Handels. — 20 k Purpurin werden mit 200 k Rohkresol, 20 k 1.2-Diaminoanthrachinon und 20 k Borsäure 6 bis 10 Stunden zum Sieden erhitzt. Man gießt nach dem Erkalten in heißes Wasser, filtriert und wäscht mit heißem Wasser aus. Zwecks Reinigung wird das Produkt getrocknet und mit heißen organischen Solventien ausgekocht. Das so erhaltene Oxyindanthren löst sich in konzentrierter Schwefelsäure olivgrün, es liefert mit Reduktionsmitteln eine blaue Küpe und färbt ungebeizte Baumwolle in grünlichblauen Tönen an. — Man erhitzt ein Gemisch von 200 k Phenol, 22 k Alizarinblau, 20 k 2.3-Diaminoanthrachinon und 20 k Borsäure 6 bis 10 Stunden zum Sieden. Nach dem Erkalten gießt man in heißes Wasser, filtriert und zieht den Rückstand mit heißen organischen Solventien aus. Das so erhaltene Produkt löst sich in konzentrierter Schwefelsäure grün, ist sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln und bildet mit Reduktionsmitteln eine braune Küpe, aus der Baumwolle in grünen Tönen angefärbt wird. — Oder 17 k Purpurin-α-sulfosäure (Anilinsalz) werden mit 10 k 2.3-Diaminoanthrachinon, 10 k Borsäure und 200 k Phenol unter kräftigem Rühren zum Sieden erhitzt, bis die Schmelze eine intensiv blaue Farbe angenommen hat.

Man läßt nun auf 80° abkühlen und verdünnt die Schmelze mit 2 hl Alkohol, worauf die gebildete Oxyindanthrensulfosäure, die in Form eines blauen Niederschlages abgeschieden ist, leicht durch Absaugen gewonnen werden kann. Das Produkt färbt Wolle blau. — 10 k 2.3-Diaminoanthrachinon, 11 k β-Nitroalizarin, 10 k Borsäure und 120 k Phenol werden im geschlossenen Gefäß 24 Stunden auf 200 bis 220° erhitzt. Nach dem Erkalten rührt man das Ganze mit heißem Wasser an, kocht auf und filtriert. Durch Ausziehen des Rückstandes mit organischen Lösungsmitteln werden die Verunreinigungen entfernt. — 6 k Leukoalizarinbordeaux werden mit 5 k 2.3-Diaminoanthrachinon. 5 g kristallisierter Borsäure und 80 k Phenol 24 Stunden lang auf 200° erhitzt. Man gießt die Schmelze nach dem Erkalten in heißes Wasser, filtriert und zieht den getrockneten Rückstand mit organischen Lösungsmitteln aus. Der unlösliche Teil besteht aus dem reinen Kondensationsprodukt. Ganz analog verläuft die Reaktion mit anderen Derivaten des Alizarins oder anderen o-Diaminoanthrachinonen.

Verfahren zur Darstellung von 1.2.5-Trioxyanthrachinon bez. dessen 3-Sulfosäure der Farbenfabriken vorm. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 178631) besteht darin, daß man Alizarin-5-sulfosäure bez. Alizarin-5.3-disulfosäure mit Ätzalkalien bez. Erdalkalien erhitzt. Es werden z. B. 100 k alizarin-3.5-disulfosaures Natron mit 200 k Natronhydrat und 40 k Wasser so lange unter Umrühren auf 180 bis 220° erhitzt, bis die anfangs violettblaue Farbe einer in Wasser gelösten Probe in rotviolett übergegangen ist. Man zerlegt die in 10 hl Wasser gelöste Schmelze in der Siedehitze mit verdünnter Salzsäure, wobei sich das Natronsalz der 1.2.5-Trioxyanthrachinon-3-sulfosäure in gelben Flocken abscheidet. Man filtriert nach dem Erkalten ab und reinigt durch Lösen in Wasser, Filtrieren und Aussalzen mit Kochsalz. — Die 1.2.5-Trioxyanthrachinon-3-sulfosäure färbt tonerdegebeizte Wolle in roten, chromgebeizte in bordeaux Tönen an. Durch Abspalten der Sulfogruppe gelangt man leicht und glatt zu dem technisch sehr wertvollen 1.2.5-Trioxyanthrachinon. — Oder 50 k alizarin-5-sulfosaures Natron werden mit 150 k Ätznatron und 30 k Wasser bei 180 bis 200° so lange verschmolzen, bis eine in Wasser gelöste Probe der Schmelze nicht mehr die blaue Farbe der Alizarinsulfosäure, sondern die violette Farbe des 1.2.5-Trioxyanthrachinons zeigt und man beim Ansäuern gelbe wasserunlösliche Flocken des Trioxyanthrachinons erhält. Man löst die Schmelze in 10 hl Wasser, fällt kochend mit verdünnter Mineralsäure, preßt das abgeschiedene Trioxyanthrachinon und wäscht säurefrei.

Verfahren zur Darstellung gefärbter Kondensationsprodukte der Naphthalinreihe der Farbenfabriken vorm. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 179020) besteht darin, daß man auf 1.3-Naphthylamin- bez. 1.3-Naphtholsulfosäure oder Derivate dieser Säuren Formaldehyd einwirken läßt, wobei die Einwirkung auf die Naphtholderivate in alkalischer, diejenige auf die Naphthylaminderivate in saurer

Lösung vorgenommen wird. — Eine Lösung von 98 Teilen 1.3-naphtholsulfosaurem Ammonium und 3 Teilen Soda in 130 Teilen Wasser wird mit 40 Teilen 40proz. Formaldehyd versetzt und dann einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird das so erhaltene Produkt durch Zusatz von Kochsalz ausgefällt und abfiltriert. Es stellt ein braunes Pulver dar, welches in heißem Wasser mit orangebrauner Farbe schwer löslich ist. Leichter löst es sich in verdünnter Natronlauge mit lebhafter Orangefarbe auf. Verdünnte Mineralsäure scheidet daraus die freie Sulfosäure aus. Das Verfahren verläuft in analoger Weise bei Verwendung von 1.3.6-, 1.3.7-, 1.3.8-Naphtholdisulfosäure oder 1.3.6.8-Naphtholtrisulfosäure. — Es wird z. B. eine Lösung von 141 Teilen 1.3-Naphthylaminsulfosäure, 5 Teilen Soda und 70 Teilen Natriumacetat in 1750 Teilen Wasser mit 60 Teilen 40proz. Formaldehyd bei 80° versetzt. Die Reaktionsmasse färbt sich hierbei sofort orange, und nach einiger Zeit scheidet sich ein in heißem Wasser fast unlöslicher orangefarbener Niederschlag ab, der sich in kochender verdünnter Salzsäure schwer, in verdünnter Natronlauge leicht mit reingelber Farbe löst. Ähnliche Produkte erhält man bei Verwendung der 1.3.6- oder der 1.3.7-Naphthylamindisulfosäure. — Oder eine Lösung von 173 Teilen 2-acetylamino-5-naphthol-7-sulfosaurem Natron und 3 Teilen Soda in 400 Teilen Wasser wird mit 60 Teilen 40proz. Formaldehyd bei 80° versetzt. Es tritt sofort Rötung auf. Nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wird der ausgeschiedene rote Körper abfiltriert. Aus dem rotgefärbten Filtrat kann durch Zusatz von Kochsalz und Salzsäure ein braunes Nebenprodukt ausgefällt werden, wobei schweflige Säure entweicht. — Das Hauptprodukt ist in Wasser oder verdünnter Natronlauge schwer mit roter Farbe löslich. Durch Zusatz von verdünnter Mineralsäure entsteht die freie Farbsäure. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit oranger Farbe auf. Die Lösung zeigt Fluorescenz. — Das Nebenprodukt ist in Wasser viel leichter mit blaustichigroter Farbe löslich als das Hauptprodukt. Der erhaltene Farbstoff bildet mit Hydrosulfit und Alkali oder Zinkstaub und Alkali eine Küpe, die Baumwolle in waschechten roten Nuancen anfärbt. Der Farbstoff kann auch auf der Faser selbst dadurch erhalten werden, daß man z. B. Baumwolle mit einer Lösung von 2-acetylamino-5-naphthol-7-sulfosaurem Natrium und Soda tränkt und dann mit wässerigem oder gasförmigem Formaldehyd behandelt. — In ähnlicher Weise erhält man Farbstoffe aus der 2-Benzoyl-5-naphthol-7-sulfosäure oder der 1-Acetylamino-8-naphthol-3.6-disulfosäure u. s. w. Es kann auch bei der Darstellung der Farbstoffe eine Sulfogruppe unter Ersatz von Hydroxyl austreten. Solche Produkte können aus 2-Acetylamino-5-naphthol-7-sulfosäure erhalten werden, wenn man das Erhitzen z. B. anstatt mit Soda mit Natronlauge bewirkt. Beim längeren Erhitzen des fertig gebildeten Produktes mit Natronlauge oder Schwefelsäure wird auch die Acetylgruppe abgespalten. Man erhält so Produkte, die in Wasser leichter löslich sind als das Ausgangsprodukt. Sie färben

Baumwolle z. B. in schwefelalkalischem Bade in bordeauxroten Nuancen an, die diazotiert und mit β-Naphthol gekuppelt braunviolette Färbungen liefern.

Verfahren zur Darstellung eines grünen Säurefarbstoffes der Anthracenreihe der Farbenfabriken vorm. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 179 608) besteht darin, daß man das im Pat. 176 641 beschriebene Additionsprodukt durch Behandeln mit Wasser, Alkalien oder Säuren zerlegt. — Es werden z. B. 10 k dinitroanthrarufindisulfosaures Natrium in 5 hl heißem Wasser gelöst und nach Zusatz von 5 k Eisessig bei 70 bis 80° so lange Schwefelwasserstoff durchgeleitet, bis die Farbe der Lösung über Rot und Grünblau violett geworden ist. Man filtriert dann von abgeschiedenem Schwefel ab, erwärmt auf 70 bis 80° und versetzt mit Natronlauge in geringem Überschuß. Die violette Lösung wird sofort grün und der grüne Farbstoff scheidet sich als Natronsalz ab, welches abfiltriert und getrocknet wird. — Statt mittels Natronlauge kann die Zerlegung auch mittels Soda, Ammoniak oder anderer alkalischer Substanzen erfolgen, oder durch einfaches längeres Erhitzen der oben erwähnten violetten Lösung.

Verfahren zur Darstellung eines Küpenfarbstoffes der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 168 301) besteht darin, daß man das Glycin der Dianthranilsäure der Alkalischmelze mit oder ohne Zusatz von wasserbindenden Mitteln unterwirft. — 31,6 k dianthranilsaures Natron werden in wenig Wasser gelöst und eine konzentrierte Lösung von 25 k chloressigsaurem Natron zugegeben. Man erwärmt, bis die Menge des sich bald ausscheidenden gelbbräunlichen Produkts sich nicht mehr vermehrt. Dann saugt man ab und wäscht mit Wasser aus. Den Rückstand übergießt man mit warmem Wasser, setzt Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion zu und dampft die Lösung ein. Das so erhaltene Glycinsalz kann direkt zur Schmelze verwendet werden. Es enthält noch Dianthranilsäure; hiervon kann man es dadurch befreien, daß man die konzentrierte Lösung des Natriumsalzes in viel überschüssige Salzsäure einträgt, wobei das Glycin ausfällt, während die Dianthranilsäure in Lösung bleibt. Das Glycin ist ein in Wasser unlösliches gelbliches Pulver; in Säuren ist es unlöslich; mit Alkalien bildet es leicht lösliche Salze. — Zur Darstellung des Küpenfarbstoffes werden 20 k des Glycinsalzes in ein auf etwa 250° erhitztes Gemenge von etwa 20 k Ätznatron und 20 k Ätzkali eingetragen und kurze Zeit auf 260 bis 280° erhitzt. Die erkaltete Schmelze wird sodann in Wasser gelöst und durch Oxydation, am einfachsten durch Einblasen von Luft, der neue Küpenfarbstoff abgeschieden. Er bildet grüne Flocken, ist in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe. In trockener Form bildet er ein grünschwarzes Pulver. Aus der Küpe färbt er Baumwolle sehr echt grün.

Verfahren zur Darstellung von grünen bis blauen Farbstoffen der Anthracenreihe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 172464) besteht darin, daß man solche α-Polyamidoanthrachinone, die mindestens zwei Amidogruppen in 1.4-Stellung enthalten, mit Sulfosäuren oder Carbonsäuren primärer aromatischer Amine in Gegenwart von essigsaurem Zinnoxydul mit oder ohne Zusatz eines Kondensationsmittels und unter Anwendung eines geeigneten Lösungsmittels erhitzt. — Es werden z. B. 10 k Tetramidoanthrachinon mit 30 k sulfanilsaurem Natron, 12 k Zinnchlorür, 10 k Borsäure und 15 k entwässertem essigsauren Natron gemischt, 50 *l* Eisessig zugegeben und die Mischung während 3 bis 4 Stunden bez. so lange am Rückflußkühler erhitzt, bis kein unverändertes Tetramidoanthrachinon mehr vorhanden ist. Die Schmelze wird dann mit Wasser ausgekocht, die klare blaue Lösung mit Kochsalz versetzt und das abgeschiedene Natronsalz abfiltriert. Die wässerige Lösung des Farbstoffs wird durch Alkalien nicht verändert. Ungebeizte Wolle färbt er in saurem Bade blau. — Oder 10 k p-Diamidoanthrachinon werden mit 30 k p-toluidinsulfosaurem Natron ($CH_3:SO_3H:NH_2 = 1:2:4$), 12 k Zinnchlorür, 10 k Borsäure und 15 k essigsaurem Natron gemischt und die Mischung so lange mit 1 hl 50proz. Essigsäure auf etwa 100° erhitzt, bis keine weitere Zunahme an gebildetem Farbstoff mehr zu bemerken ist. Die Masse wird dann in Wasser gelöst und die abfiltrierte Lösung durch Kochsalz gefällt. Der Farbstoff kann durch Überführen in das schwer lösliche Kalksalz gereinigt werden. Er färbt ungebeizte Wolle in saurem Bade blau. — Unter denselben Umständen gibt Sulfanilsäure einen blauen, Metanilsäure einen blauvioletten Farbstoff. — Oder 10 k p-Diamidoanthrachinon werden in 75 k Glycerin oder Phenol gelöst, zur Lösung eine Mischung von 30 k p-toluidinsulfosaurem Natron 15 k Zinnchlorür, 10 k Borsäure und 15 k entwässertem essigsauren Natron gegeben und die Masse auf 140 bis 150° erhitzt. Sie färbt sich bald grün und wird so lange auf der angegebenen Temperatur gehalten, bis keine weitere Farbstoffbildung mehr stattfindet. Die grüne Schmelze wird dann, event. nach dem Abdestillieren von Phenol mit Wasserdampf, wie oben angegeben verarbeitet. Der Farbstoff gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine grünblaue Lösung, die durch Verdünnen mit Wasser zunächst violett und schließlich blaugrün wird unter Abscheidung eines blaugrünen Niederschlags. Er färbt sowohl ungebeizte als gechromte Wolle walkecht grün.

Verfahren zur Darstellung eines für die Apparatenfärberei besonders geeigneten o-Oxyazofarbstoffes der Anilinfarben- und Extrakt-Fabriken vorm. J. R. Geigy (D. R. P. Nr. 173011) ist dadurch gekennzeichnet, daß man den Farbstoff, erhalten aus der 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfosäure bez. ihrem Anhydrid und β-Naphthol, durch Sulfurierung vermittels konzentrierter Schwefelsäure, der nachträglich rauchende Schwefelsäure zugesezt wird,

in eine leicht lösliche Form überführt. — Zur Sulfuration verwendet man den Farbstoff, erhalten durch Kuppelung der 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfosäure mit β-Naphthol, am besten in der Form, wie er erhalten wird, wenn er aus seiner alkalischen Lösung durch verdünnte Säuren ausgefällt, ausgewaschen und hiernach getrocknet und gepulvert wird. Von demselben wird nun 1 Teil in 3 Teile konzentrierter Schwefelsäure bei etwa 30 bis 40° langsam unter Rühren eingetragen. Hierbei löst sich der Farbstoff teilweise mit blauer Farbe auf, teilweise verwandelt er sich in metallisch grünglänzende Nädelchen. In den so erhaltenen Brei läßt man unter tüchtigem Rühren 1 Teil rauchender Schwefelsäure (mit etwa 25 Proz. Anhydridgehalt) langsam zulaufen, wobei das Gemisch unter Erwärmung, die man bis 65° eventuell 70° ansteigen läßt, dünnflüssiger wird. Das Rühren wird bei dieser Temperatur so lange fortgesetzt, bis eine herausgenommene Probe in kaltem Wasser bei genügender Verdünnung gut löslich ist. Nach beendeter Sulfuration wird das Gemisch in Eiswasser gegossen, mit Salz ausgesalzen, der Niederschlag abfiltriert, durch mäßig konzentrierte Salzlösung ausgewaschen, getrocknet und gemahlen. Der auf diese Weise erhaltene Farbstoff stellt ein metallisch grünglänzendes dunkles Pulver dar, das sich schon in kaltem Wasser leicht mit himbeerroter Farbe löst. Auf Zusatz von Ammoniak schlägt die Farbe in Reinblau um, während durch konzentrierte Salzsäure ein Niederschlag in Form violettbrauner Flocken ausfällt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit dunkelblauer Farbe. Auf Wolle gibt derselbe aus essigsaurem Bad eine braunrote Nuance, die nachgekupfert in ein Dunkelviolett und nachchromiert in ein Blauschwarz umschlägt.

Rhodamine untersuchten E. Noelting und K. Dziewonski (Ber. deutsch. 1906, 2744), — G. Schultz und J. Erber (J. prakt. 1906, 275) Derivate der Amidoalizarine.

Azofarbstoffe.

Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden Monoazofarbstoffs der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D.R.P. Nr. 167 143) besteht darin, daß man die Diazoverbindung des 5-Nitro-2-amidophenols mit der 2.3-Amidonaphthol-6-sulfosäure kombiniert. — 15,4 Teile 5-Nitro-2-amidophenol werden auf Zusatz von 60 Teilen Salzsäure von 12° Bé. in wässeriger Lösung vermittels 7 Teilen Nitrit diazotiert. Die Diazoverbindung läßt man in eine durch Sodazusatz bis zum Schluß alkalisch gehaltene Lösung von 27 k des Natriumsalzes der 2.3-Amidonaphthol-6-sulfosäure einfließen. Nach beendeter Farbstoffbildung wird angewärmt, der Farbstoff durch Kochsalzzusatz ausgeschieden, abfiltriert, gepreßt und getrocknet. Er löst sich in Wasser mit rotvioletter Farbe; in dieser Lösung erzeugen Mineralsäuren einen bräunlichroten Niederschlag der

freien Farbstoffsäure. Auf chromgebeizter Wolle erzeugt der Farbstoff tief blauschwarze Töne von bemerkenswerter Echtheit.

Verfahren zur Darstellung eines nachchromierbaren Monoazofarbstoffs derselben Aktiengesellschaft (D. R. P. Nr. 167 933) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Diazoverbindung des 5-Nitro-2-amidophenols mit der 1.5-Amidonaphthol-3.7-disulfosäure kombiniert wird. — 15,4 Teile 5-Nitro-2-amidophenol werden in der üblichen Weise diazotiert und mit der 1 Molekül entsprechenden Menge der 1.5-Amidonaphthol-3.7-disulfosäure in sodaalkalischer Lösung kombiniert. Ist die Farbstoffbildung beendet, so wird angewärmt und der Farbstoff durch Kochsalz ausgefällt, abgepreßt und getrocknet.

Verfahren zur Darstellung blauschwarzer Monoazofarbstoffe der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 169 826) besteht darin, daß man die 2.8-Amidonaphthol-3.6-disulfosäure mit der Acidylverbindung des Diamidokresoläthers ($CH_3:NH_2:OCH_3:NH_2 = 1:2:4:5$) oder des p-Amido-o-anisidins ($NH_2:OCH_3:NH_2 = 1:2:4$) kombiniert und in dem entstandenen Farbstoff die Acidylgruppe abspaltet, oder daß man die 2.8-Amidonaphtol-3.6-disulfosäure mit Nitroamidokresoläther ($CH_3:NH_2:OCH_3:NO_2 = 1:2:4:5$) oder p-Nitro-o-anisidin ($NH_2:OCH_3:NO_2 = 1:2:4$) kombiniert und in dem so erhaltenen Farbstoff die Nitrogruppe durch alkalische Reduktionsmittel reduziert. — Es werden z. B. 18,2 k Nitroamidokresoläther in 34 k Salzsäure von 20° Bé. und Wasser gelöst und auf Zusatz von 7 k Nitrit diazotiert. Die Lösung der Diazoverbindung läßt man einlaufen in eine Lösung von 36 k neutralem 2.8-amidonaphthol-3.6-disulfosaurem Natrium, welcher man 21 k Soda zugesetzt hat. Nach beendigter Farbstoffbildung fügt man 40 k kristallisiertes Schwefelnatrium, in Wasser gelöst, zu, läßt kurze Zeit unter schwachem Anwärmen rühren, neutralisiert das freie Alkali vorsichtig mit Salzsäure und fällt den Farbstoff aus. Derselbe färbt Wolle in saurem Bade blauschwarz. — Verwendet man an Stelle des Nitroamidokresoläthers das p-Nitro-o-anisidin ($NH_2:OCH_3:NO_2 = 1:2:4$), so erhält man einen schwarzen Farbstoff, der auf Wolle mehr tiefschwarze Färbungen erzeugt und dessen Färbungen ebenfalls sehr lichtecht sind.

Verfahren zur Darstellung beizenfärbender o-Oxyazofarbstoffe der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 172 643) besteht darin, daß man entweder die aus der Diazoverbindung des p-Nitro-o-aminophenols oder dessen Sulfosäuren und Phenolen, Aminophenolen und deren Sulfosäuren darstellbaren Farbstoffe einer gemäßigten Reduktion unterwirft oder die Diazoverbindung des p-Acetamino-o-aminophenols oder dessen Sulfosäuren mit Phenolen, Aminophenolen oder deren Sulfosäuren kombiniert und in den entstandenen Azofarbstoffen die Acetylgruppe abspaltet. — 11 k des durch Kombinieren der Diazoverbindung des p-Nitro-o-amino-

phenols mit β-Naphtholsulfosäure Schäffer erhaltenen Farbstoffs werden in 5 hl Wasser gelöst und nach Zusatz von 9 k kristallisiertem Schwefelnatrium auf 60° so lange erwärmt, bis die Reduktion der Nitrogruppe beendet ist. Dieser Zeitpunkt ist daran zu erkennen, daß eine angesäuerte Probe der Reaktionsflüssigkeit sich in Soda nicht mehr mit rotvioletter, sondern mit indigoblauer Farbe löst. Der entstandene Farbstoff wird ausgesalzen, abfiltriert, gepreßt und getrocknet. Er färbt Wolle in saurem Bade violettrot. Durch Nachchromieren geht die Färbung in ein intensives, sehr echtes Schwarz über. — 24,6 k Acet-p-amino-o-aminophenolsulfosäure:

OH

SO_3H— —NH_2

$NH.C_2H_3O$

werden in der erforderlichen Menge Soda gelöst und nach dem Ansäuern vermittels 6,9 k Nitrit diazotiert. Die gelbe Lösung der Diazoverbindung wird in 15 k die β-Naphthol entsprechende Lösung von β-Naphtholnatrium eingegossen, welcher so viel Soda zugesetzt ist, daß die Flüssigkeit bis zum Schlusse alkalisch bleibt. Die Farbstoffbildung ist nach etwa 6stündigem Rühren beendet; der größte Teil des Farbstoffs ist ausgeschieden; man salzt denselben noch völlig aus, filtriert und trocknet. Zur Abspaltung der Acetylgruppe wird ein Teil des Farbstoffs mit 50 Teilen 5proz. Schwefelsäure mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dieser Zeit ist der Farbstoff fast vollständig ausgeschieden; er wird abfiltriert, in verdünnter Sodalösung gelöst und durch Kochsalz gefällt. Er erzeugt auf Wolle in saurem Bade eine rotviolette Färbung, welche durch Nachbehandeln mit Kaliumbichromat in ein außerordentlich echtes tiefes Schwarz übergeht.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 172 731) ersetzt man die aus p-Nitro-o-aminophenol oder dessen Sulfosäuren entstehenden Farbstoffe durch diejenigen Farbstoffe, welche aus den Carboxyl-, Halogen- oder Alkylsubstitutionsprodukten des p-Nitro-o-aminophenols entstehen und die Diazoverbindungen des p-Acetamino-o-aminophenols bez. dessen Sulfosäuren durch diejenigen der Carboxyl-, Halogen- oder Alkylsubstitutionsprodukte. — Der aus 20 k der o-Amino-p-nitrosalicylsäure und 25 k 1.5-Naphtholsulfosäure gewonnene Farbstoff wird in verdünnter Lösung mit 60 k Schwefelnatrium langsam erwärmt, bis die Reduktion beendigt ist. Der entstandene Farbstoff wird ausgesalzen, abfiltriert, gepreßt und getrocknet. Er erzeugt auf Wolle in saurem Bade bordeauxfarbene Nuancen, welche durch Nachchromieren tiefblauschwarz werden. — Ein sehr ähnlicher Farbstoff, der beim Nachchromieren mehr kohlschwarze Töne gibt, wird erhalten bei der Anwendung der 2.6-

Naphtholsulfosäure. — Oder 20 k Acetyl-p-amino-o-chlor-o-aminophenol folgender Konstitution:

OH

Cl—⟨ ⟩—NH_2

NH.CO.CH_3

werden in salzsaurer Lösung mit der 1 Mol. entsprechenden Menge Nitrit diazotiert. Die Diazoverbindung scheidet sich aus der tiefgelb gefärbten Lösung teilweise kristallinisch aus. Man läßt dieselbe zu einer Lösung von 35 k des Natriumsalzes der β-Naphtholdisulfosäure R einlaufen, die durch Zusatz von Soda bis zum Schluß alkalisch gehalten wird. Nach beendeter Kuppelung wird der Farbstoff ausgesalzen, abgesaugt und zur Abspaltung der Acetylgruppe mit einer 10proz. Schwefelsäure längere Zeit am Rückflußkühler gekocht. Darnach wird der Farbstoff abgesaugt, in verdünnter Sodalösung gelöst und durch Kochsalz gefällt. Er färbt Wolle in saurem Bade bordeaux und wird durch Nachchromieren violettschwarz. — Ähnliche Farbstoffe, jedoch von etwas blauerer Nuance erhält man, wenn an Stelle der Naphtholdisulfosäure R die 2.6- bez. 2.7-Naphtholsulfosäure verwendet werden. — Ersetzt man die in dem vorigen Beispiel benutzte Base durch das m-Methyl-p-acetylamino-o-aminophenol:

OH

⟨ ⟩—NH_2

CH_3—

NH.CO.CH_3,

kombiniert mit 2.6-Naphtholsulfosäure, und spaltet die Acetylgruppe wieder ab, so erhält man einen Farbstoff, dessen direkte Färbung bordeauxfarben ist und durch Nachchromieren violettschwarz wird.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 172 732) ersetzt man die Diazoverbindung des p-Acetamino-o-aminophenols bez. dessen Sulfosäuren oder sonstiger Substitutionsprodukte durch die Diazoverbindungen des p-Alkylacetamino-o-aminophenol oder dessen Sulfosäuren. — 18 k p-Acetyl-methylamino-o-aminophenol werden in salzsaurer Lösung diazotiert. Die erhaltene Lösung der Diazoverbindung läßt man einlaufen in eine mit Sodaüberschuß versetzte Lösung von 26 k 1.4-Naphtholsulfosäure. Man läßt rühren, bis die Farbstoffbildung vollendet ist, und filtriert den ausgesalzenen Farbstoff ab; zur Abspaltung der Acetylgruppe wird derselbe mit verdünnter Schwefelsäure einige Zeit erwärmt. Die ausgeschiedene freie Farbstoffsäure wird abfiltriert, in Sodalösung aufgenommen und der Farbstoff aus dieser Lösung durch

Kochsalz gefällt. Er färbt Wolle in bordeauxroten Tönen, die beim Nachbehandeln mit Chrombeizen in ein echtes tiefes Schwarz übergehen. — 28 k des Natriumsalzes der p-Acetylmethylamino-o-aminophenol-o-sulfosäure werden auf Zusatz von Nitrit und Salzsäure diazotiert. Die Lösung der erhaltenen Diazoverbindung wird zu einer durch Sodazusatz bis zum Schluß alkalisch gehaltenen Lösung von 26 k 2-naphthol-6-sulfosaurem Natrium gegeben. Nach etwa 24stündigem Rühren ist die Farbstoffbildung vollendet. Der entstandene Farbstoff wird ausgesalzen, abfiltriert und die Acetylgruppe durch Erwärmen des zuerst erhaltenen Farbstoffs mit verdünnter Schwefelsäure abgespalten. Der auf diese Weise erhaltene Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade in bordeauxroten Tönen, welche durch Nachbehandlung mit Chrombeizen in ein echtes Blauschwarz übergehen.

Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 177 623) besteht darin, daß man 1.4-Dichlor-2.6-phenylendiamin mit Diazoverbindungen von Sulfosäuren der Benzol- und Naphthalinreihe kombiniert. — Es werden z. B. 23,1 k sulfanilsaures Natrium in der üblichen Weise diazotiert und die erhaltene Lösung in einer konzentrierten, überschüssige Salzsäure enthaltenden Lösung von 17,8 k 1.4-Dichlor-2.6-phenylendiamin einlaufen gelassen. Die Farbstoffsäure scheidet sich aus der Kombinationsflüssigkeit in Form von braunen Flocken aus. Man filtriert den Niederschlag ab und führt die Säure durch Lösen in Soda in das Natriumsalz über, welches sich aus der heißen Lösung nach Zusatz von Salz beim Erkalten in schönen Kristallen abscheidet. Der Farbstoff erzeugt auf Wolle in saurem Bade kräftige gelbe Töne, welche sich durch klare und volle Übersicht auszeichnen. — Einen ähnlichen Farbstoff von etwas gelblicherer Nuance erhält man, wenn in vorstehendem Beispiel an Stelle der Sulfanilsäure die Metanilsäure benutzt wird. — Verwendet man an erster Stelle die Diazoverbindungen der β-Naphthylamin-mono-sulfosäure Brönner, so erhält man einen etwas mehr orangegelben Farbstoff. — Die 2-Naphthylamin-3.6-disulfosäure liefert einen kräftigen orangefarbenen Farbstoff; ein noch etwas röteres Produkt entsteht aus der 1-Naphthylamin-4.6- bez. 4.7-disulfosäure.

Verfahren zur Darstellung eines besonders für die Herstellung von Farblacken geeigneten roten Monoazofarbstoffs der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 175 378) besteht darin, daß man diazotierte o-Chlor-p-toluidinsulfosäure mit β-Naphthol kombiniert. — 221,5 Teile o-Chlor-p-toluidinsulfosäure werden in üblicher Weise diazotiert und die Diazoverbindung wird in eine sodaalkalische Lösung von 150 Teilen β-Naphthol und 137 Teilen Natronlauge von 40° Bé. einfließen gelassen. Nach beendigter Kuppelung wird aufgekocht, der schwer lösliche Farbstoff abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und in Pastenform gebracht.

Verfahren zur Darstellung von lichtechte Farblacke liefernden roten Monoazofarbstoffen der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 175396) besteht darin, daß man an Stelle der in den Pat. 162117, 160788 und 161922 benutzten Basen allgemein solche andere Di- und Trisubstitutionsprodukte des Anilins mit Ausnahme des o-Chlor-p-anisidins und des o-Nitro-p-toluidins verwendet, welche sich vom p-Toluidin, p-Anisidin und p-Chloranilin ableiten und bei denen sich zwei Substituenten in den Stellen 3 und 4 zur Aminogruppe befinden. — 172,5 Teile m-Nitro-p-chloranilin

$$(NH_2 : NO_2 : Cl = 1:3:4)$$

vom Schmelzpunkt 102° werden in der üblichen Weise diazotiert und die Diazolösung einlaufen gelassen in eine mit der nötigen Menge Soda versetzte Lösung von etwa 350 Teilen des Natronsalzes der β-Naphthol-3.6-disulfosäure. Nach halbstündigem Rühren wird auf 50 bis 60° angewärmt und der noch in Lösung befindliche Farbstoff mit Kochsalz gefällt, abfiltriert, gepreßt und getrocknet. Der Farbstoff ist ein rotbraunes Pulver, das sich leicht in heißem Wasser löst und mit Chlorbarium ein feurig rotes, unlösliches Barytsalz liefert. — 166 Teile Nitro-m-xylidin ($CH_3 : CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1:3:4:6$) werden in der üblichen Weise diazotiert und die klare filtrierte Diazolösung in der nach Beispiel I angegebenen Weise mit β-Naphthol-3.6-disulfosäure kombiniert. Der so erhaltene Farbstoff ist leicht löslich in heißem Wasser und bildet ein blaustichiges, intensiv rotes, unlösliches Barytsalz. — 176 Teile p-Dichlortoluidin ($CH_3 : Cl : Cl : NH_2 = 1:2:5:4$) vom Schmelzpunkt 92 bis 93° werden in der üblichen Weise diazotiert und die Diazolösung in der oben angegebenen Weise mit β-Naphthol-3.6-disulfosäure kombiniert. Der erhaltene Farbstoff ist leicht löslich in heißem Wasser und bildet ebenfalls ein unlösliches, intensiv bläulichrot gefärbtes Barytsalz.

Darstellung von Mono- und Disazofarbstoffen. Die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 176640) hat gefunden, daß wertvolle Azofarbstoffe erhalten werden, wenn man sulfierte Diazo- und Tetrazoverbindungen der Benzol- und Naphthalinreihe mit den nach Pat. 173730 entstehenden Monoalkyläthern des 1.4-Dioxynaphthalins kuppelt. Die so erhaltenen Farbstoffe färben je nach den verwendeten Di- bez. Tetrazosulfosäuren Wolle und Seide bez. Baumwolle in leuchtend schönen bläulichroten bis violetten bez. blauen Tönen an, besitzen gute Lichtechtheit und zumeist hervorragendes Egalisierungsvermögen. In der Regel sind die Nuancen der Farbstoffe aus dem Monomethyläther des 1.4-Dioxynaphthalins weniger blau wie diejenigen der analogen Kombinationen aus dem Monoäthyläther; andererseits sind die Farbstoffe aus den höher molekularen Monoalkyläthern, z. B. dem Monoamyläther, blauer als die entsprechenden Farbstoffe aus dem Äthyläther des 1.4-Dioxynaphthalins. Da im Ausgangsmaterial die Parastellung zum Hydroxyl besetzt ist, so sind die dargestellten Farbstoffe Orthooxyazoverbindungen. — Die in der üblichen

Weise aus 17,3 Teilen Metanilsäure dargestellte Diazoverbindung läßt man unter gutem Rühren einfließen in eine auf 0° abgekühlte, mit überschüssiger Soda versetzte Lösung des Natriumsalzes aus 17,4 Teilen 1.4-Dioxynaphthalinmonomethyläther. Die Kombination ist nach kurzer Zeit beendet; der gebildete Farbstoff scheidet sich größtenteils in Form von bronzeglänzenden Blättchen aus und wird durch Zusatz von Kochsalz vollständig ausgefällt. Er löst sich leicht mit bläulichroter Farbe in Wasser und färbt Wolle in vorzüglich egalen, bläulichroten Tönen an.

Verfahren zur Darstellung chromierbarer Monoazofarbstoffe von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 167 257) besteht darin, daß Acetyldiamidophenolsulfosäure

$$OH:NH_2:NHCOCH_3:SO_3H = 1:2:6:4$$

diazotiert und mit folgenden Komponenten verbunden wird: β-Naphthol, Resorcin, 1.8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure, 1.8-Dioxynaphthalin-3.6-disulfosäure, 2.3-Amidonaphthol-6-sulfosäure, 1.8-Amidonaphthol-3.6-disulfosäure, 1.8-Amidonaphthol-4-sulfosäure. — 24,6 k Acetdiamidophenolsulfosäure werden mit 12 k Soda in 250 l Wasser gelöst; in die auf 0° abgekühlte, mit 40 k Salzsäure 20° Bé. versetzte Lösung werden allmählich 6,9 k Nitrit eingetragen. Hierbei bildet sich die gelbgefärbte Diazoverbindung, die sich zum Teil in kristallinischer Form ausscheidet. Man läßt sie in die Lösung von 36 k 1.8.3.6-Amidonaphtholdisulfosäure und 35 k Soda einlaufen und fällt den gebildeten Farbstoff nach etwa 12 Stunden mit Salz aus. Er färbt Wolle direkt in saurem Bade violett. Die Farbe verwandelt sich bei der Nachbehandlung mit Bichromat in Blauschwarz. Diese Färbung ist außerordentlich gleichmäßig und besitzt hervorragende Wasch-, Walk- und Lichtechtheit. In entsprechender Weise läßt sich eine große Anzahl anderer Monoazokombinationen herstellen. Die Färbeeigenschaften der wichtigsten sind aus folgender Tabelle ersichtlich.

Kombinationen mit:	Färbt Wolle	
	direkt	nachchromiert
β-Naphthol	braunrot	violettschwarz
Resorcin	bräunlichgelb	bordeauxrot
1.8.4-Dioxynaphthalinsulfosäure	rotviolett	schwarzviolett (bläulich)
1.8.3.6-Dioxynaphthalindisulfosäure	rotviolett	dunkelblau
2.3.6-Amidonaphtholsulfosäure	braunrot	violettschwarz
1.8.3.6-Amidonaphtholdisulfosäure	rotviolett	grünschwarz
1.8.4-Amidonaphtholsulfosäure	rotviolett	grünschwarz (bläulich)

Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Monoazofarbstoffen durch Kombination der Diazoverbindung der p-Acetylalkylamido-o-amidophenol-

o-sulfosäure mit folgenden Komponenten: Resorcin, β-Naphthol, 1.8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure, 1.8-Dioxynaphthalin-3.6-disulfosäure, 2.3-Amidonaphthol-6-sulfosäure, 1.8-Amidonaphthol-3.6-disulfosäure, 1.8-Amidonaphthol-4-sulfosäure von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 167 258). 27,4 k p-Acetyläthylamido-o-amidophenol-o-sulfosäure werden mit 11,5 k Natronlauge 40° Bé. in 5 hl Wasser gelöst; man kühlt auf 0° und setzt dann rasch hintereinander 46,4 k Salzsäure und 7,2 k Nitrit hinzu. Sobald Lösung eingetreten, läßt man die Diazoverbindung in die kalt gehaltene, wässerige Lösung von 15 k β-Naphthol, 12,5 k Lauge und 21 k Soda einlaufen. Der Farbstoff scheidet sich hierbei aus; er löst sich in reinem Wasser mit blauer Farbe. Wolle wird in saurem Bade rotbraun gefärbt. Durch Nachbehandlung mit Bichromat geht die Farbe in violettschwarz über. — Oder: 27,4 k p-Acetyläthylamido-o-amidophenol-o-sulfosäure werden, wie oben angegeben, diazotiert; dann läßt man eine neutrale Lösung von 36 k 1.8-Dioxynaphthalin-3.6-disulfosäure in 2 hl Wasser hinzufließen und gibt 41 k Natriumacetat hinzu. Nach 24 Stunden wird der gebildete Farbstoff durch Zusatz von Kochsalz ausgefällt. Seine wässerige Lösung ist rot gefärbt. Er färbt Wolle in saurem Bade violett. Durch Nachchromierung geht die Farbe in ein echtes Dunkelblau über. — Die Färbeeigenschaften einiger anderen Kombinationen ergeben sich aus nachfolgender Tabelle:

Farbstoff aus diazotierter p-Acetyläthylamido-o-amidophenol-o-sulfosäure und	Färbt Wolle	
	direkt	nachchromiert
Resorcin	braun	dunkelrot
1.8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure	violett	rötlichdunkelblau
2.3-Amidonaphthol-6-sulfosäure	braun	dunkelviolett
1.8-Amidonaphthol-3.6-disulfosäure	rotviolett	grünschwarz
1.8-Amidonaphthol-4-sulfosäure	violett	grünblau

Das Egalisierungsvermögen dieser Kombinationen ist wesentlich besser als das der entsprechenden bekannten Farbstoffe aus o-Amidophenol-p-sulfosäure, o-Amidokresol-p-sulfosäure und o-Nitro-o-amidophenol-p-sulfosäure.

Verfahren zur Darstellung von o-Oxyazofarbstoffen von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 167 640) ist dadurch gekennzeichnet, daß man o-Nitro-o-diazo-p-acetamidophenol mit Amidonaphthol- oder Dioxynaphthalinsulfosäure, insbesondere 2.8-Amidonaphthol-6-sulfosäure, 2.3-Amidonaphthol-6-sulfosäure, 1.8-Amidonaphthol-4-sulfosäure, 1.8-Amidonaphthol-3.6-disulfosäure, 1.8-Amidonaphthol-2.4-disulfosäure, 1.8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure, 1.8-Dioxynaphthalin-3.6-disulfosäure kombiniert. — Es werden z. B. 21,1 k Nitroamidoacetamidophenol in 1 hl Wasser und 35 k Salzsäure von 20° Bé. gelöst und die Lösung bei 0° mit 7,2 k Nitrit versetzt. Die so erhaltene

Diazoverbindung wird in eine Lösung von 36 k 1.8-Amidonaphthol-3.6-disulfosäure und 35 k Soda eingetragen. Nach etwa 12 Stunden ist die Farbstoffbildung beendet. Der Farbstoff wird dann ausgesalzen und abfiltriert. Er färbt Wolle in saurem Bade blau, durch Nachchromierung geht die Farbe in Blaugrün über. — In analoger Weise werden andere Kombinationen dargestellt; die Färbeeigenschaften der technisch wichtigsten sind folgende:

Farbstoff aus:	Färbt Wolle	
	direkt	nachchromiert
2.8-Amidonaphthol-6-sulfosäure . . .	dunkelblau	schwarzblau
2.3-Amidonaphthol-6-sulfosäure . . .	blauviolett	blauschwarz
1.8-Amidonaphthol-4-sulfosäure . . .	blau	blaugrün
1.8-Amidonaphthol-2.4-disulfosäure .	blau	blaugrün
1.8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure . .	blau	grünlich blau
1.8-Dioxynaphthalin-3.6-disulfosäure .	blau	grünlich blau

Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Azofarbstoffe durch Kombination der Diazoverbindung der Acetdiamidophenolcarbonsäure OH:COOH:$NHCOCH_3$:NH_2 = 1:2:4:6 mit Naphtholen, Dioxynaphthalinen, Amidonaphtholen und deren Sulfosäuren von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 170819). — 21 k Acetdiamidophenolcarbonsäure werden mit 11,5 k Natronlauge von 40° Bé. und 2 hl Wasser gelöst, man gibt dann 6,9 k Nitrit hinzu und läßt bei etwa 10° eine Mischung von 48 k Salzsäure 20° Bé. und 250 *l* Wasser langsam zufließen. Nach 12 Stunden wird die goldgelb gefärbte Diazoverbindung abfiltriert und ausgewaschen. Man schlämmt sie mit Wasser an und trägt sie in eine Lösung von 15,1 k β-Naphthol, 12 k Natronlauge, 15 k Soda in 150 *l* Wasser bei 5° ein. Nach einigen Stunden erwärmt man langsam bis 50° und fällt den gebildeten Farbstoff mit Salz aus. Der so erhaltene Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade direkt in bordeauxroten Tönen an. Durch Nachbehandlung mit Bichromat verwandelt sich die Nuance in Violett. Diese Färbung ist wasch- und walkecht. — Die wie im Beispiel I erhaltene Diazoverbindung wird in eine Lösung von 13,4 k Amidonaphtholdisulfosäure H, 12 k Lauge, 15 k Soda in 150 *l* Wasser bei etwa 0° eingetragen. Nach etwa 12 Stunden fügt man so lange verdünnte Salzsäure hinzu, bis eine ganz schwach saure Reaktion erreicht ist. Hierbei scheidet sich die freie Farbstoffsäure aus. Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade direkt mit violetter Farbe, durch Nachbehandlung mit Bichromat wird eine echte dunkelblaue Färbung erhalten. — In analoger Weise werden eine große Zahl von Farbstoffen aus Naphtholsulfosäuren, Dioxynaphthalinen, Dioxynaphthalinsulfosäuren gewonnen. — Die Färbeeigenschaften einiger der tech-

nisch wichtigsten Kombinationen ergeben sich aus der nachstehenden Tabelle:

Farbstoff aus Acetyldiamidophenolcarbonsäure ($OH:COOH:NHCOCH_3:NH_2 = 1:2:4:6$) und	Färbt Wolle direkt	Färbt Wolle nachchromiert
1.4-Naphtholsulfosäure	bordeaux	violett
1.5-Naphtholsulfosäure	bordeaux	violett
2.8-Amidonaphthol-6-sulfosäure	braunviolett	blauschwarz
1.8-Amidonaphthol-4-sulfosäure	violett	dunkelblau
1.8-Amidonaphthol-3.6-disulfosäure	rotviolett	dunkelblau
1.8-Amidonaphthol-2.4-disulfosäure	blauviolett	dunkelblau
1.8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure	violett	schwarz
1.8-Dioxynaphthalin-3.6-disulfosäure	rotviolett	dunkelblau

Das Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 175666) beruht auf der Beobachtung, daß ein Molekül 1.2-Diamino-5-oxy-7-sulfosäure sich in saurer Lösung mit 2 Molekülen eines die Aldehydgruppe enthaltenden Monoazofarbstoffs zu einem Disazofarbstoffe des Oxynaphthimidazols der Formel

$$SO_3H-C_{10}H_4(OH)<\begin{matrix} N \\ N \end{matrix}>C.R.N=N.X \quad (N-CH_2.R.N=N.X)$$

vereinigen läßt (wobei R = ein aromatisches Radikal, X den Rest eines Phenols oder Amins bedeutet). Diese Disazofarbstoffe sind im stande sich in alkalischer Lösung mit einem Molekül einer Diazoverbindung zu vereinigen. Die so entstehenden Farbstoffe sind je nach der Wahl der Komponenten von gelbroter bis blauroter Nuance, färben ungebeizte Baumwolle direkt in alkalischem Bade und die damit erhaltenen Färbungen zeigen vorzügliche Wasch- und Lichtechtheit und hervorragende Säureechtheit. 12,1 k m-Aminobenzaldehyd werden in üblicher Weise mit 35 k Salzsäure von 20° Bé. und 7,1 k Nitrit diazotiert. Die Diazolösung fließt zu der auf 0° abgekühlten Lösung von 25 k 2.6-naphtholsulfosaurem Natrium, die mit 30 k Soda versetzt ist. Der durch Aussalzen abgeschiedene und von der Lösung abfiltrierte Farbstoff wird in etwa 20 hl heißem Wasser gelöst und die Lösung mit Essigsäure angesäuert. Auf Zusatz von 12,7 k Diaminonaphtholsulfosäure, die mit Acetat in Lösung gebracht ist, erfolgt sofort Abscheidung eines blaustichig roten Farbstoffs. Nach halbstündigem Kochen wird stark salzsauer eingestellt und noch $1/2$ Stunde gekocht. Die Ausscheidung wird dann körnig und leicht filtrierbar. Das Produkt wird abfiltriert, im Filtrat ist keine Diaminonaphtholsulfosäure mehr nachweisbar. Durch Waschen

mit Salzwasser von 3° Bé. wird das Produkt von freier Mineralsäure befreit, dann wird es mit etwa 12 hl Wasser und 20 k Soda in Lösung gebracht. Zu der auf 0° gekühlten Lösung fließt die in üblicher Weise aus 4,65 k Anilin dargestellte Diazoverbindung, worauf die Kuppelung schnell erfolgt. Sobald die Diazoverbindung verschwunden ist, wird angewärmt und der Farbstoff durch Kochsalz ausgeschieden. Er stellt in trockenem Zustande ein rotes Pulver dar, das sich in Wasser mit roter Farbe löst und Baumwolle in schönen gelbstichigen scharlachroten Tönen färbt. — Ersetzt man in diesem Beispiel das Anilin durch seine Homologen, Halogenderivate, β-Naphthylamin, Aminophenoläther, Aminokresoläther, p-Aminoacetanilid u. s. w., so werden wesentlich blaustichigere Farbstoffe erhalten; ebenso kann man die 2.6-Naphtholsulfosäure durch andere Naphtholsulfosäuren ersetzen, wodurch ebenfalls die Nuance entsprechend verändert wird.

Zur Darstellung von Oxymonoazofarbstoffen kuppeln Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 177622) diazotierte Monobenzoyl-o-o-diamidophenol-p-sulfosäure mit Phenolen, Naphtholen, Amidophenolen, m-Diaminen, Dioxynaphthalinen, Aminonaphtholen, Pyrazolonen und deren Sulfo- und Carbonsäuren. Es werden z. B. 30,8 Teile Benzoyldiaminophenolsulfosäure in Wasser unter der berechneten Menge Alkali gelöst, die Lösung mit Eis gekühlt und mit 35 Teilen Salzsäure 21° Bé. versetzt, wobei die Benzoyldiaminophenolsulfosäure in fein verteilter Form ausfällt. Man diazotiert nun unter Zusatz von 7,2 Teilen technischem Nitrit, bis alle Benzoyldiaminophenolsulfosäure als Diazoverbindung klar in Lösung gegangen ist und läßt die Diazolösung in eine sodaalkalisch gehaltene Auflösung von 16 Teilen Dioxynaphthalin (1:5) in 24 Teilen Natronlauge von 40° Bé. einlaufen. Die Farbstoffverbindung ist bald beendet und der fertige Farbstoff wird durch Aussalzen aus der blauviolett gefärbten Kuppelungsflüssigkeit ausgefällt, filtriert und getrocknet. Er stellt ein schwarzes, bronzeglänzendes Pulver dar, das sich in Wasser mit blauvioletter Farbe löst. In saurem Bade auf Wolle gefärbt liefert der Farbstoff ein Rotbraun, das vorzüglich egalisiert, bei sehr gut erschöpftem Farbbade. Nachchromiert schlägt die Nuance in ein tiefes blaustichiges Schwarz um, das in Bezug auf Walk-, Blut-, Wasch- und Säurekochechtheit den weitestgehenden Anforderungen der Echtwollfärberei entspricht. — 30,8 Teile Benzoyldiaminophenolsulfosäure werden, wie beschrieben, diazotiert, in schwach sodaalkalischer Lösung mit 11 k m-Phenylendiamin gekuppelt, der Farbstoff durch Kochsalz gefällt und getrocknet. Er ist ein braunes Pulver, das sich leicht mit gelbbrauner Farbe in Wasser löst. Seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orangerot. Er färbt auf Wolle in saurem Bade ein Gelbbraun; die Farbbäder werden gut erschöpft. Beim Nachchromieren resultiert ein gelbstichiges tiefes Braun, dessen Echtheitseigenschaften vorzüglich sind. — In analoger Weise lassen sich eine große Anzahl weiterer Kombinationen herstellen, z. B.:

Farbstoff aus diazotierter Benzoyldiaminophenolsulfosäure und	Färbt Wolle	
	direkt	nachchromiert
Resorcin	braungelb	bordeaux
α-Naphthol	braun	graubraun
β-Naphthol	braunrot	schwarzviolett
α-Oxynaphthoesäure	gelbbraun	violettbraun
β-Oxynaphthoesäure	schwarzbraun	violettschwarz
m-Toluylendiamin	braun	dunkelbraun
m-Amidophenol	gelbbraun	braunviolett
2.7-Dioxynaphthalin	rotbraun	violettschwarz
1.4-Naphtholsulfosäure	bordeaux	schwarzviolett
1.5-Naphtholsulfosäure	bordeaux	schwarzviolett
2.6-Naphtholsulfosäure	braunrot	violettschwarz
2.7-Naphtholsulfosäure	braunrot	violettschwarz
2.5.7-Aminonaphtholsulfosäure . . .	ziegelrot	schwarzblau
1.8.4-Aminonaphtholsulfosäure . . .	violett	dunkelgrün
1.8.3.6-Amidonaphtholdisulfosäure .	violett	dunkelgrün

Zur Darstellung von o-Oxyazofarbstoffen wird nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 179224) die Diazoverbindung des o-Nitro-o-amino-p-acetaminophenols mit Naphtholsulfosäuren, insbesondere 1.4-, 2.6-, 2.7-, 1.5-Naphtholsulfosäure kombiniert. — 21,1 k o-Nitro-o-amino-p-acetaminophenol werden mit 7 k Nitrit diazotiert und die Diazoverbindung in die mit Soda alkalisch gehaltene Lösung von 25,5 k 1.4-naphtholsulfosaurem Natron eingetragen. Nach etwa 12 Stunden ist die Reaktion beendet; man salzt dann den gelösten Farbstoff aus. Er färbt Wolle in saurem Bade direkt violettblau. Durch Nachchromieren wird die Farbe vollkommen fixiert, ohne daß sich die Nuance verändert. — In analoger Weise werden folgende Farbstoffe gewonnen:

Farbstoff aus:	Färbt Wolle	
	direkt	nachchromiert
2.6-Naphtholsulfosäure	blauviolett	blauviolett
2.7-Naphtholsulfosäure	violettblau	schwarzblau
1.5-Naphtholsulfosäure	violettblau	violettblau

Verfahren zur Darstellung eines Wolle in saurem Bade blau färbenden Monoazofarbstoffes der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron (D. R. P. Nr. 171904) besteht darin, daß man diazotierte 6-Nitro-2-amidophenol-4-sulfosäure mit β-Oxynaphthoesäure Fp. 216° kombiniert. — 64 Teile 6-nitro-2-amidophenol-4-sulfosaures Natron werden in Wasser gelöst und mit 110 Teilen Salzsäure 20° Bé. und 17,5 Teilen Natriumnitrit bei etwa 10° diazotiert. Die Diazolösung läßt man einfließen in eine kalt gehaltene Lösung von 50 Teilen β-Oxynaphthoesäure Fp. 216 in 900 Teilen Wasser und 40 Teilen Natronlauge 35° Bé., welcher noch 75 Teile Soda zugesetzt

waren. Nach Vollendung der Kombination erwärmt man auf 70° und fällt den Farbstoff durch Zusatz von Salz und etwas Salzsäure. Es ist nach dem Trocknen ein schwarzbraunes Pulver und löst sich in Wasser mit violetter, in konzentrierter Schwefelsäure mit bläulichroter Farbe. Die wässerige Lösung wird durch Zusatz von Salzsäure gelbrot, durch Natronlauge bläulichrot. Der Farbstoff besitzt außer der schönen Nuance noch die wertvolle Eigenschaft, baumwollene Effektfäden nicht anzufärben; er wird auch bei künstlicher Beleuchtung nicht verändert.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 172 983) wird die 6-Nitro-2-aminophenol-4-sulfosäure durch Nitroamino-p-oxybenzoesäure ($NO_2 . OH . NH_2 . COOH = 6:1:2:4$) ersetzt. — 9,9 Teile Nitroamino-p-oxybenzoesäure werden in gewöhnlicher Weise mit 3,5 Teilen Natriumnitrit und 20 Teilen Salzsäure 20° Bé. diazotiert und dann in eine mit Eis gekühlte und bis zum Ende der Kombination sodaalkalisch gehaltene Lösung von 10 Teilen β-Oxynaphthoesäure Fp. 216° einfließen gelassen. Nach 12 Stunden wird bis 60° erwärmt, der Farbstoff mit Salz gefällt, filtriert und getrocknet. Er bildet ein braunschwarzes Pulver, das sich in konzentrierter Schwefelsäure mit bläulichroter, in Wasser mit violetter Farbe löst. Durch Natronlauge wird die Lösung bordeaux gefärbt und durch Salzsäure der Farbstoff in rötlichen Flocken gefällt.

Verfahren zur Darstellung eines nachchromierbaren Monoazofarbstoffes der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron (D. R. P. Nr. 172 457) besteht darin, daß die Diazoverbindung aus p-Chlor-o-amidophenol mit 1:8-Dioxynaphthalin-3:6-disulfosäure in essigsaurer Lösung kombiniert wird. — 14,3 Teile p-Chlor-o-amidophenol werden in 150 Teilen Wasser und 28,5 Teilen Salzsäure 20° Bé. gelöst, mit 6,9 Teilen Natriumnitrit diazotiert und die Diazoverbindung einfließen gelassen in eine Lösung von 37 Teilen des Dinatriumsalzes der 1:8-Dioxynaphthalin-3:6-disulfosäure und 34 Teilen essigsaurem Natron. Es wird anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 25 bis 30° gerührt, bis keine Diazoverbindung mehr nachweisbar ist, und dann der Farbstoff ausgesalzen und getrocknet.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 173 249) kuppelt man o-Diazophenol mit 1:8-Dioxynaphthalin-3:6-disulfosäure in essigsaurer Lösung. 10,9 Teile o-Aminophenol werden in Wasser und 25 Teile Salzsäure 20° Bé. gelöst, mit 6,9 Teilen Natriumnitrit bei etwa 10° diazotiert und in eine Lösung von 38 Teilen des Dinatriumsalzes der 1:8-Dioxynaphthalin-3:6-disulfosäure und 31,3 Teilen Natriumacetat in Wasser bei etwa 25° einfließen gelassen; dann wird langsam auf 40° erwärmt und etwa 5 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Am nächsten Tag wird bis 70° angewärmt und der Farbstoff nach Zugabe von 15 Teilen Salzsäure 20° Bé. mit Salz gefällt.

Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Monoazofarbstoffen der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron (D. R. P. Nr. 173 248) besteht darin, daß man das in dem

Verfahren des Pat. 157 495 angewendete m-Oxydiphenylamin durch m-Aminophenol oder solche Homologe desselben ersetzt, bei denen die Parastellung zur Aminogruppe frei ist. — 23,9 Teile 2 : 8-Aminonaphthol-6-sulfosäure werden mit 50 Teilen Salzsäure von 20° Bé. und 7 Teilen Natriumnitrit diazotiert. Zu der Suspension der Diazoverbindung gibt man eine Lösung von 11,5 Teilen m-Aminophenol und darauf 54 Teile Natriumacetat. Ist keine Diazoverbindung mehr nachweisbar, so wird erwärmt und der Farbstoff am besten aus saurer Lösung ausgesalzen und nach dem Trocknen mit 5 Teilen Soda gemischt. Er bildet so ein schwarzbraunes Pulver, das sich in Wasser mit gelbbrauner und in konzentrierter Schwefelsäure mit rötlichbrauner Farbe löst. Die wässerige Lösung wird durch Zusatz von Natronlauge etwas roter, durch Salzsäure wird daraus der Farbstoff in braunen Flocken gefällt. — An Stelle von m-Aminophenol können auch diejenigen seiner Homologen verwendet werden, bei denen die p-Stellung zur Aminogruppe unbesetzt ist. Aus folgender Tabelle sind die Eigenschaften einiger nach vorliegendem Verfahren darstellbarer Farbstoffe zu ersehen:

Diazoverbindung aus	in saurer Lösung kombiniert mit	färbt Wolle	
		in saurem Bade	nachchromiert
2 : 5-Aminonaphthol-7-sulfosäure	m-Aminophenol	gelbkastanienbraun	dunkelgelbbraun
2 : 8-Aminonaphthol-6-sulfosäure	m-Aminophenol	kastanienbraun	dunkelgelbbraun
2 : 8-Aminonaphthol-6-sulfosäure	Aminokresol $CH_3 . NH_2 . OH$ = 1 : 2 : 4	kastanienbraun	dunkelgelbbraun
1 : 5-Aminonaphthol-6-sulfosäure	m-Aminophenol	hellbraun	graubraun
2 : 8-Aminonaphthol-3 : 6 disulfosäure	m-Aminophenol	gelbkastanienbraun	gelbbraun
1 : 8-Aminonaphthol-3 : 6-disulfosäure	m-Aminophenol	rotbraun	dunkelbraun

Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen für Wolle der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. (D. R. P. Nr. 172 168) besteht darin, daß man die Diazoverbindungen des Mononitroacet-p-phenylendiamins

$(NH_2 : NO_2 : NH . (CH_3 . CO) = 1 : 2 : 4)$

mit Dioxynaphthalin- bez. Amidonaphtholdisulfosäuren kuppelt und aus den entstandenen Farbstoffen die Acetylgruppe abspaltet. — 19,5 Teile Mononitroacet-p-phenylendiamin werden in der bekannten Weise diazotiert und die so erhaltene Diazoverbindung in eine wässerige Lösung von 32 Teilen 1 . 8-Dioxynaphthalin-3 . 6-disulfosäure eingegossen. Nach kurzem Rühren wird etwas essigsaures Natron oder Soda zugesetzt, die Kuppelung zu Ende geführt und der so entstandene Azofarbstoff aus-

gesalzen, abfiltriert und getrocknet. Er färbt Wolle rotviolett. Zur Abspaltung der Acetylgruppe wird der Farbstoff mit 8 Teilen 50proz. Schwefelsäure gekocht, wobei sich das entacetylierte Produkt kristallinisch ausscheidet. Der so entstandene neue Farbstoff färbt Wolle in lebhaften blauschwarzen Nuancen an. — Die Isolierung des acetylierten Farbstoffes kann auch unterbleiben. Nachdem die Kuppelung beendet ist, kann man die Lösung desselben direkt mit verdünnter Schwefelsäure verkochen. In der folgenden Tabelle sind die Färbeeigenschaften einer Anzahl der neuen Farbstoffe angegeben:

Farbstoff aus Mononitroacet-p-phenylendiamin (nach der Kuppelung entacetyliert +	Färbt Wolle
1.8-Dioxynaphthalin-3.6-disulfosäure	blauschwarz
1.8-Dioxynaphthalin-2.4-disulfosäure	schwarz
1.5-Dioxynaphthalin-3.7-disulfosäure	rotstichig blauschwarz
1.8-Amidonaphthol-3.6-disulfosäure (sauer gekuppelt) .	blauschwarz
1.8-Amidonaphthol-3.6-disulfosäure (alkalisch gekuppelt)	grünstichig blauschwarz
1.8-Amidonaphthol-4.6-disulfosäure (sauer gekuppelt) .	rotstichig blauschwarz
1.8-Amidonaphthol-4.6-disulfosäure (alkalisch gekuppelt)	schwarz
1.5-Amidonaphthol-2.7-disulfosäure (alkalisch gekuppelt)	blauschwarz
2.8-Amidonaphthol-3.6-disulfosäure (alkalisch gekuppelt)	blauschwarz

Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 172319) besteht darin, daß man 1.2-Naphthimidazol-5-oxy-7-sulfosäure oder deren im heterocyclischen Ringe substituierte Derivate mit Diazokörpern kombiniert. — Es werden z. B. 5,8 Teile des Chlorhydrates der 1.2-Diamido-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure (erhalten aus dem durch Kuppeln in salzsaurer Lösung gebildeten Farbstoff aus p-Nitrodiazobenzolchlorid und 2.5.7-Amidonaphtholsulfosäure durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure) in 200 Teilen Wasser und etwa 2 Teilen Soda neutral gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit 2,5 Teilen Essigsäureanhydrid langsam unter gutem Umrühren versetzt. Man hält die Reaktion der Flüssigkeit durch Sodazugabe neutral. Nach kurzem Rühren zeigt eine herausgenommene Probe beim Versetzen mit Salzsäure und Nitrit keine Färbung mehr. Man macht mit Salzsäure oder Schwefelsäure deutlich mineralsauer und erhitzt einige Zeit zum Kochen. Alsbald scheidet sich die μ-Methyl-1.2-naphthimidazol-5-oxy-7-sulfosäure aus, die abfiltriert und ausgewaschen wird. — Eine 2,8 Teilen trockener Säure entsprechende Menge der Paste wird mit 4 Teilen Soda in 100 Teilen Wasser gelöst; die Lösung wird mit Eis auf 0° abgekühlt und mit einer in bekannter Weise aus 1,5 Teilen p-Amidoacetanilid und 0,7 Teilen Nitrit bereiteten Lösung von p-Diazoacetanilid versetzt. Der Farbstoff ist sofort fertig. Er erzeugt auf ungebeizter Baumwolle

blaustichig rote Nuancen. Zur Isolierung wärmt man auf 70° an, fügt etwas Salz dazu, preßt ab und trocknet. Durch Kochen mit Natronlauge läßt sich die Acetylgruppe abspalten, der Farbstoff färbt dann blauer und läßt sich auf der Faser diazotieren und kuppeln. An Stelle des Acetyl-p-phenylendiamins kann man andere diazotierbare Amine verwenden. Anilin, Toluidin geben gelbstichig rote, Xylidin, β-Naphthylamin und m-Phenylenoxaminsäure rote, Dehydrothiotoluidin und α-Naphthylamin blaurote Farbstoffe. — Verwendet man anstatt Essigsäureanhydrid Benzoylchlorid, so erhält man die μ-Phenyl-1.2-naphthimidazol-5-oxy-7-sulfosäure, die im allgemeinen etwas blauere Farbstoffe liefert. Die Farbstoffe aus Anilin und m-Amidobenzoesäure färben Baumwolle in gelblich roten Tönen an. Diejenigen aus o-Toluidin und Xylidin liefern rote, die aus Acetyl-p-phenylendiamin und β-Naphthylamin blaustichig rote, die aus α-Naphthylamin und dessen Sulfosäuren bordeauxrote und die aus Benzidin und Dianisidin fast blaue Nuancen. — Oder 4,2 Teile der 1.2-Diamido-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure werden mit 4 Teilen Natriumacetat in 500 Teilen Wasser bei 30° unter Zusatz von Soda bis zur Neutralität gelöst. Hierzu gibt man 2.5 Teile gepulvertes Phthalsäureanhydrid und läßt 2 bis 3 Stunden rühren. Nach dieser Zeit zeigt eine Probe beim Versetzen mit Salzsäure und Nitrit keine Färbung mehr. Man macht mineralsauer, kocht $^1/_2$ Stunde, läßt erkalten, filtriert die ausgeschiedene Säure ab, löst dieselbe in Soda und fällt mit Kochsalz wieder aus. Die so erhaltene μ-Carboxyphenyl-1.2-naphthimidazol-5-oxy-7-sulfosäure gibt z. B. beim Kuppeln mit Diazobenzolchlorid einen roten Farbstoff. — An Stelle der einfachen Diazoverbindungen lassen sich auch diazotierte Amidoazoverbindungen, wie Amidoazobenzol u. s. w., als Anfangskomponenten verwenden. Auch kann man statt 1 Mol. einer Monodiazoverbindung $^1/_2$ Mol. einer Tetrazoverbindung oder 1 Mol. eines Zwischenprodukts aus einer Tetrazoverbindung und einer anderen Farbstoffkomponente verwenden. Bei Benutzung solcher Tetrazoverbindungen gehen die Nuancen der gebildeten Farbstoffe stärker nach Blau.

Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe für Wolle der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 174557) besteht darin, daß man die Diazoverbindungen der o-Aminophenolsulfosäuren und deren Derivate in alkalischer Lösung mit 1.5-Aminonaphthol vereinigt. — Es werden z. B. 16 k 1.5-Aminonaphthol in der erforderlichen Menge verdünnter Natronlauge gelöst, mit überschüssiger Soda versetzt und unter gutem Rühren die aus 19 k o-Aminophenol-p-sulfosäure in üblicher Weise hergestellte Diazolösung zugegeben. Nachdem die Farbstoffbildung beendet ist, wird das überschüssige Alkali mit Salzsäure abgestumpft, der Farbstoff ausgesalzen, gepreßt und getrocknet. Er färbt Wolle in braunvioletten Tönen an, beim Nachchromieren wird ein sattes Schwarz erhalten. In analoger Weise werden die Farbstoffe aus Derivaten der o-Aminophenolsulfosäuren und 1.5-Aminonaphthol hergestellt. In folgender Tabelle

sind die Eigenschaften einer Anzahl typischer Vertreter dieser Farbstoffgruppe zusammengestellt.

Farbstoff aus	Direkte Färbung	Nachchromierte Färbung
o-Aminophenol-p-sulfosäure (Beilstein II, S. 838) + 1.5-Aminonaphthol	violett	blaustichig schwarz
o-Aminophenol-p-chlor-o-sulfosäure (Franz. Pat. 301 530) + 1.5-Aminonaphthol	violett	schwarz
o-Aminophenol-o-nitro-p-sulfosäure (Pat. 93 443) + 1.5-Aminonaphthol	blauschwarz	schwarz
o-Aminophenol-o-p-disulfosäure (Pat. 95 942) + 1.5-Aminonaphthol	violett	blaustichig schwarz
o-Amino-o-kresol-p-sulfosäure (Pat. 45 994) + 1.5-Aminonaphthol	braunviolett	schwarz

Verfahren zur Darstellung eines rotorangefarbenen, besonders zur Bereitung von Farblacken geeigneten Disazofarbstoffes der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. (D. R. P. Nr. 175 217) besteht darin, daß man die Tetrazoverbindungen der Benzidinsulfondisulfosäure mit 2 Mol. Phenylmethylpyrazolon kuppelt. — 40,6 Teile Benzidinsulfondisulfosäure werden in der bekannten Weise mit Salzsäure und 13,8 Teilen Natriumnitrit diazotiert. Die so erhaltene Tetrazoverbindung wird darauf unter Kühlung mit einer Lösung von 38 Teilen Phenylmethylpyrazolon in verdünnter Salzsäure versetzt und zu der so erhaltenen Mischung ein Überschuß von Natriumacetat zugesetzt. Nachdem die Kuppelung beendet ist, wird durch Zusatz von Soda alkalisch gemacht und der Farbstoff in der üblichen Weise isoliert. — Die aus dem Farbstoff erhältlichen Lacke zeichnen sich durch ihre schöne lebhafte rotorange Nuance und durch eine sehr große Echtheit gegen die Einwirkung von Licht und Wasser aus. Sie sind außerdem kalk- und spritecht.

Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direkt färbenden Disazofarbstoffen derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 177 178) besteht darin, daß 1 Mol. der Tetrazoverbindung aus p-Diamino-p-diphenyläthyläther kombiniert wird mit 2 Mol. 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure oder 2-Amino-5-naphthol-1.7-disulfosäure bez. den in der Aminogruppe substituierten Derivaten dieser Säuren oder in beliebiger Reihenfolge mit 1 Mol. einer dieser Komponenten und 1 Mol. einer anderen dieser oder beliebiger anderer Komponenten. — 24,4 Teile p-Diamino-p-diphenyläthylenäther werden in der bekannten Weise mit Salzsäure und 13,8 Teilen

Natriumnitrit diazotiert. Die so erhaltene Tetrazoverbindung wird darauf unter Kühlung und Rühren in eine sodaalkalische Lösung von 47,8 Teilen 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure einlaufen gelassen, wobei dafür Sorge zu tragen ist, daß die Reaktion bis zum Schluß alkalisch bleibt. Nach Beendigung der Kuppelung wird angewärmt und der ausgefallene Farbstoff abfiltriert und getrocknet. Derselbe färbt Baumwolle in klaren roten, säureechten Tönen an. Die Färbungen können auf der Faser weiter diazotiert und gekuppelt werden. Mit β-Naphthol erhält man so ein klares Violett. — Die Reaktion verläuft in analoger Weise bei Verwendung der 2-Amino-5-naphthol-1.7-disulfosäure oder der in der Aminogruppe substituierten Derivate dieser Säure oder derjenigen der 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure, wie z. B. 2-Acetylamino-5-naphthol-7-sulfosäure, 2-Acetylamino-5-naphthol-1.7-disulfosäure oder 2-Phenylamino-5-naphtol-7-sulfosäure. — Oder 24,4 Teile p-Diamino-p-diphenyläthylenäther werden mit Salzsäure und 13,8 Teilen Natriumnitrit diazotiert und in die so erhaltene Tetrazoverbindung eine Lösung aus 23,9 Teilen 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure und einer solchen Menge Soda eingetragen, welche die Reaktion bis zur Beendigung der Kuppelung alkalisch erhält. Nach Bildung des Zwischenproduktes wird zu der Reaktionsmasse eine Lösung von 39,2 Teilen des Natriumsalzes der Äthylchromotropsäure zugefügt und weiter gerührt, bis auch die zweite Kuppelung beendet ist. Es wird darauf auf 60° angewärmt und der Farbstoff mit Kochsalz ausgesalzen, abfiltriert und getrocknet. Derselbe färbt Baumwolle in scharlachroten Tönen an. — Im obigen Beispiel kann die Äthylchromotropsäure durch 2-Amino-5-naphthol-1.7-disulfosäure, die Substitutionsprodukte dieser Säure bez. diejenigen der 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure oder durch andere zur Herstellung von Azofarbstoffen geeignete Komponenten ersetzt werden.

Zur Darstellung von Disazofarbstoffen kuppeln die Farbenfabriken vorm. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 178 803) 1 Mol. der Tetrazoverbindung aus Hydrochinon-p-p-Diaminodiphenyläther mit 2 Mol. 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure oder den Substitutionsprodukten dieser Säure, oder in beliebiger Reihenfolge mit 1 Mol. einer dieser Komponenten und 1 Mol. einer anderen dieser oder beliebiger anderer Komponenten. — 294 Teile Hydrochinon-p-p-diaminodiphenyläther werden in salzsaurer Lösung in üblicher Weise mit 140 Teilen Natriumnitrit diazotiert und die so erhaltene Tetrazoverbindung in sodaalkalischer Lösung mit 480 Teilen 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure gekuppelt. Der gebildete, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Farbstoff wird nach mehrstündigem Rühren abfiltriert und getrocknet. Er färbt Baumwolle aus kochendem Bade in sehr lebhaften scharlachroten Tönen an, die sich durch gute Säureechtheit auszeichnen. Die Affinität des Farbstoffes zur Faser ist so groß, daß das Bad fast erschöpft wird. — Die Reaktion verläuft in analoger Weise bei Verwendung der Substitutionsprodukte der 2-Amino-5-

naphthol-7-sulfosäure. — 294 Teile Hydrochinon-p-p-diamino-diphenyläther werden in salzsaurer Lösung in üblicher Weise mit 140 Teilen Natriumnitrit diazotiert und in die so erhaltene Tetrazoverbindung eine Lösung von 247 Teilen des Natriumsalzes der 2-Naphthol-7-sulfosäure und einer solchen Menge Soda eingetragen, welche die Reaktion bis zur Beendigung oder Kuppelung alkalisch erhält. Nach Bildung des Zwischenproduktes wird zu der Reaktionsmasse eine Lösung von 239 Teilen 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure in der nötigen Menge Soda zugefügt und weiter gerührt, bis auch die zweite Kuppelung beendet ist. Der so erhältliche Farbstoff färbt Baumwolle in roten Tönen an. — Im obigen Beispiel kann die 2-Naphthol-7-sulfosäure durch die Substitutionsprodukte der 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure, durch die 2-Amino-5-naphthol-1.7-disulfosäure oder durch andere zur Herstellung von Azofarbstoffen geeignete Komponenten ersetzt werden.

Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 179829) besteht darin, daß man die 1-Arylamino-8-naphtholsulfosäuren mit Diazoverbindungen kuppelt. — 13,8 Teile p-Nitranilin werden auf übliche Weise mit Hilfe von 7 Teilen Natriumnitrit und der nötigen Menge Salzsäure diazotiert. Die so erhaltene Diazolösung läßt man in eine mit überschüssiger Soda versetzte Lösung von 39,6 Teilen 1-Phenylamino-8-naphthol-3.6-disulfosäure einfließen. Nach mehrstündigem Rühren wird kurze Zeit erwärmt und der Farbstoff ausgesalzen. Er färbt Wolle in saurem Bade tief schwarz. — Der entsprechende Farbstoff aus o-Nitranilin färbt Wolle ebenfalls schwarz, derjenige aus m-Nitranilin violett. — In der folgenden Tabelle sind die Färbeeigenschaften einer Reihe der neuen Farbstoffe aufgezählt.

Farbstoff aus	färbt Wolle
p-Nitranilin + 1-Phenyl-amino-8-naphthol-3-6-disulfosäure	schwarz
α-Naphthylamin + 1-Phenyl-amino-8-naphthol-3-6-disulfosäure	blauschwarz
β-Naphthylamin + 1-Phenyl-amino-8-naphthol-3-6-disulfosäure	violettschwarz
Dichloranilin + 1-Phenyl-amino-8 naphthol-3-6-disulfosäure	schwarzviolett
o-Anisidin + 1-Phenyl-amino-8-naphthol-3-6-disulfosäure	violett
Aminoazobenzol + 1-Phenyl-amino-8-naphthol-3-6-disulfosäure	schwarz
p-Nitranilin + 1-Tolyl amino-8-naphthol-3-6-disulfosäure	schwarz
α-Naphthylamin + 1-Tylol-amino-8-naphthol-3-6 disulfosäure	blauschwarz
Anilin + 1-Tolyl-amino-8-naphthol-3-6-disulfosäure	schwarzviolett
α-Naphthylamin + 1-Phenyl-amino-8-naphthol-4-6-disulfosäure	violett
1-Nitro-4-naphthylamin-8-sulfosäure + 1-Phenyl-amino-8-naphthol-4-6-disulfosäure	blauschwarz
Nitroaminophenol + 1-Phenyl-amino-8-naphthol-4-6-disulfosäure	violettstichig schwarz
α-Naphthylamin + 1-Phenyl-amino-8-naphthol-4-sulfosäure	blauschwarz
o-Aminophenolsulfosäure + 1-Phenyl-amino-8-naphthol-4-sulfosäure	dunkelviolett
Chlor-o-aminophenolsulfosäure + 1-Phenyl-amino-8-naphthol-4-sulfosäure	dunkelviolett

Verfahren zur Darstellung eines Monoazofarbstoffs aus o-Amidophenol und Chromotropsäure der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 167 333) besteht darin, daß man die Diazoverbindung des o-Amidophenols in stark ätzalkalischer Lösung auf Chromotropsäure einwirken läßt. — 10,9 k o-Amidophenol werden mit 30 k Salzsäure von etwa 20° und Wasser in Lösung gebracht und bei 0° allmählich eine Lösung von 7 k Nitrit zugesetzt. Diese Diazolösung läßt man bei gewöhnlicher Temperatur unter Vermeidung von Schäumen langsam einlaufen in eine Lösung von 38 k des neutralen Natronsalzes $C_{10}H_4(OH)_2(SO_3Na)_2$ der 1.8.3.6-Dioxynaphthalindisulfosäure und 100 k Natronlauge von 40° Bé. Nach 24stündigem Rühren ist die Farbstoffbildung vollendet. Durch Zugabe von Kochsalz und Mineralsäure bis zur sauren Reaktion kann man den Farbstoff abscheiden. Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade fuchsinrot. Beim Nachbehandeln mit Fluorchrom geht die Färbung in ein schönes rotstichiges Dunkelblau, mit Bichromat in ein rötliches Graublau über; auch auf Chromvorbeize gibt der Farbstoff ein Marineblau von sehr guter Echtheit.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 174 789) wird an Stelle der Diazoverbindung des o-Aminophenols diejenige des o-Amino-p-kresols ($OH.NH_2.CH_3$ = 1.2.4) mit Chromotropsäure kombiniert. — Es werden z. B. 12,3 k o-Amino-p-kresol mit 30 k Salzsäure von etwa 20° Bé. und Wasser in Lösung gebracht und bei 0° allmählich eine Lösung von 6,9 k Nitrit zugesetzt. Die Diazolösung läßt man langsam einlaufen in eine ungefähr 20 bis 25° warme Lösung von 38 k des neutralen Na-Salzes der 1.8.3.6-Dioxynaphthalindisulfosäure und 120 k Natronlauge von 40° Bé. Die Diazolösung ist bis zum Einlaufen kalt zu halten. Nach ungefähr 24 Stunden ist die Farbstoffbildung beendet. Durch Zugabe von Kochsalz und Salzsäure bis zur sauren Reaktion kann dann der Farbstoff abgeschieden werden. Er bildet in trockener Form ein dunkles Pulver, welches sich in Wasser mit roter Farbe löst. Er färbt chromierte Wolle blau. Die erhaltenen Färbungen sind von außerordentlicher Echtheit.

Verfahren zur Darstellung eines nachchromierbaren Monoazofarbstoffes der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 168 610) besteht darin, daß man diazotiertes p-Chlor-o-amidophenol mit 1.8.3.6-Dioxynaphthalindisulfosäure bei Gegenwart von überschüssigem Ätzalkali kombiniert. — 14,3 k p-Chlor-o-amidophenol werden unter Zusatz von 30 k Salzsäure von etwa 20° Bé. in Wasser gelöst und bei 0 bis 5° mit 6,9 k Nitrit diazotiert. Die Diazolösung, welche die Diazoverbindung teilweise ausgeschieden enthält, wird langsam bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen in eine Lösung von 37 k des neutralen Natronsalzes der Chromotropsäure und 80 k Natronlauge von 40° Bé. Die Farbstoffbildung ist nach einiger Zeit beendet. Aus der Lösung kann der Farbstoff nach Neutralisation mit einer Mineralsäure durch Aussalzen

isoliert werden. Er bildet in trockener Form ein dunkles bronzierendes Pulver, welches sich in Wasser mit blaustichig roter Farbe löst; diese geht auf Zusatz von Soda in Blauviolett über. Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade rot, welche Färbung beim Nachchromieren in ein recht gut chrombeständiges Blau übergeht. Auch auf mit Chrom gebeizter Wolle liefert der Farbstoff ein Blau. Die Färbungen zeichnen sich durch hervorragende Echtheit aus.

Verfahren zur Darstellung von Orthooxymonoazofarbstoffen der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 174 905) besteht darin, daß man die diazotierten halogensubstituierten o-Aminophenole in Gegenwart von Kalkhydrat kombiniert mit Perichlornaphtholsulfosäuren. Es werden z. B. 14,3 k p-Chlor-o-aminophenol mit 30 k Salzsäure von 20° Bé. und 6,9 k Nitrit diazotiert und eingetragen in eine Lösung von 39 k des neutralen Natronsalzes der 1.8.3.6-Perichlornaphtholdisulfosäure, in welche man etwa 28 k Kalkhydrat in feiner Verteilung eingerührt hat. Die Farbstoffbildung findet bei gewöhnlicher Temperatur statt. Nach 8 bis 10 Stunden filtriert man und kann aus der Lösung den Farbstoff durch Zugabe von Salzsäure, bis zur sauren Reaktion, und Kochsalz fällen. Der Farbstoff bildet in trockener Form ein Pulver, welches sich in Wasser mit roter Farbe löst. Er färbt mit Chromsalzen gebeizte Wolle echt blau. — Oder 17,8 k o-p-Dichlor-o-aminophenol werden mit 25 k Salzsäure von etwa 25° Bé. und 6,9 k Nitrit diazotiert und eingetragen in eine Lösung von 39 k des neutralen Natronsalzes der 1.8-Chlornaphthol-4.6-disulfosäure, die mit 26 k Kalkhydrat in feiner Verteilung verrührt ist. Nach achtstündigem Rühren bei gewöhnlicher Temperatur filtriert man und fällt den Farbstoff durch Mineralsäure und Kochsalz. Der Farbstoff löst sich in Wasser mit roter Farbe und färbt mit Chromsalzen gebeizte Wolle echt blau. — In entsprechender Weise gewinnt man z. B. die Farbstoffe aus p-Chlor-o-aminophenol mit 1.8-Chlornaphthol-4.6-disulfosäure und o-p-Dichlor-o-aminophenol mit 1.8-Chlornaphthol-3.6-disulfosäure, die ebenfalls als dunkle, in Wasser mit roter Farbe lösliche Pulver erhalten werden. Sie geben auf chromierter Wolle oder durch Nachchromieren der im sauren Bade entstehenden Färbung echte blaue Nuancen.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 177 624) wird die Kuppelung der Diazoverbindungen von halogensubstituierten o-Aminophenolen mit 1.8-Chlornaphtholsulfosäuren in Gegenwart von Barythydrat, Strontiumoxydhydrat und Zinkoxydhydrat ausgeführt. Es werden z. B. 17,8 k o-p-Dichlor-o-aminophenol mit 30 k Salzsäure von etwa 20° Bé. und 6,9 k Nitrit diazotiert und eingetragen in eine Lösung von 39 k des Dinatriumsalzes der 1.8-Chlornaphthol-4.6-disulfosäure, die mit 30 k Barythydrat versetzt ist. Nach ungefähr 8stündigem Rühren filtriert man ab, macht die Lösung sauer und fällt den Farbstoff durch Kochsalz aus. Der Farbstoff ist identisch mit dem nach dem Hauptpatent mit Kalkhydrat hergestellten. — Oder 14,3 k p-Chlor-o-aminophenol werden mit 30 k

Salzsäure von 20° Bé. und 6,9 k Nitrit diazotiert und eingetragen in eine Lösung von 39 k des Dinatriumsalzes der 1.8-Chlornaphthol-3.6-disulfosäure, in welche man etwa 30 k Zinkoxydhydrat eingerührt hat. Nach Beendigung der Farbstoffbildung filtriert man und fällt aus der Lösung den Farbstoff durch Zugabe von Salzsäure und Kochsalz aus. Der Farbstoff ist identisch mit dem nach dem Verfahren des Hauptpatentes in Gegenwart von Kalkhydrat hergestellten.

Verfahren zur Darstellung eines gelben Monoazofarbstoffes der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 175290) besteht darin, daß man die Diazoverbindung der m-Xylidinsulfosäure ($CH_3 . CH_3 . NH_2 . SO_3H = 1.3.4.5$) mit 1-p-Sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure kombiniert. — 201 Teile m-Xylidin-o-sulfosäure werden in Soda gelöst, mit 69 Teilen Nitrit und 300 Teilen Salzsäure diazotiert und in eine Lösung von 284 Teilen Phenylpyrazolonsulfocarbonsäure

$$(C_6H_4SO_3H : O : COOH = 1 : 5 : 3)$$

und 300 Teilen Soda eingetragen. Nach mehrstündigem Rühren wird angewärmt, dann wird der Farbstoff durch Zusatz von Mineralsäure und Kochsalz abgeschieden.

Der weitere Zusatz (D. R. P. Nr. 176954) empfiehlt den Ersatz der 1-p-Sulfo-phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure durch andere 1-Sulfoaryl-5-pyrazolon-3-carbonsäuren und durch 1-Sulfoaryl-3-methyl-5-pyrazolone. — Es werden z. B. 20,1 k m-Xylidin-o-sulfosäure, wie üblich, diazotiert und in sodaalkalischer Lösung mit 25,4 k 1-p-Sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon gerührt. Nach einigen Stunden wird auf 80° erwärmt und der Farbstoff durch Hinzugabe von Salzsäure und Kochsalz abgeschieden. Er bildet ein gelbes Pulver und färbt in saurem Bade schön grünlichgelb. — 20,1 k m-Xylidin-o-sulfosäure werden diazotiert und mit 26,8 k 1-p-Sulfo-o-tolyl-3-methyl-5-pyrazolon in sodaalkalischer Lösung gerührt. Nach einigen Stunden erwärmt man auf 80° und bringt den Farbstoff nach dem Ansäuern durch Kochsalz zur Abscheidung. Er bildet ein gelbes Pulver und färbt Wolle grüngelb. — 20,1 k m-Xylidin-o-sulfosäure werden diazotiert und in sodaalkalischer Lösung mit 29,8 k 1-p-Sulfo-o-tolyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure vereinigt. Der isolierte Farbstoff bildet ein gelbes Pulver und liefert auf Baumwolle grünstichig gelbe Färbungen. — 20,1 k m-Xylidin-o-sulfosäure werden diazotiert und in alkalischer Lösung mit 17,4 k 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon vereinigt. Der Farbstoff wird isoliert, getrocknet und als feines Pulver in die fünffache Menge 10proz. Oleums eingetragen. Die Lösung wird 2 Stunden bei 50° gehalten, dann auf Eis gegossen und ausgesalzen.

Verfahren zur Darstellung von Orthooxymonoazofarbstoffen der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 175827) besteht darin, daß man die Diazoverbindungen von nicht nitrierten und nicht sulfurierten Derivaten des o-Aminophenols und seiner Homologen in Gegenwart von Kalkhydrat mit 1.8.3.6-Dioxynaphthalindisulfosäure (Chromotropsäure) kombi-

niert. — 10,9 k o-Aminophenol werden mit 30 k Salzsäure und 6,9 k Nitrit in bekannter Weise diazotiert und allmählich bei gewöhnlicher Temperatur hinzugegeben zu einer wässerigen Lösung von 38 k des Dinatriumsalzes der 1.8.3.6-Dioxynaphthalindisulfosäure, nachdem man in diese Lösung 30 k Kalkhydrat in feiner Verteilung eingerührt hat. Die Farbstoffbildung ist in etwa 8 Stunden beendet. Hierauf kann man mit Salzsäure ansäuern und den Farbstoff durch Kochsalz fällen, oder man kann den Kalk durch Zugabe von Soda fällen, filtrieren und sodann den Farbstoff mit Mineralsäure und Kochsalz abscheiden. — 14,3 k p-Chloraminophenol werden mit 30 k Salzsäure und 6,9 k Nitrit diazotiert und allmählich zugesetzt zu einer Lösung von 38 k des Dinatriumsalzes der 1.8.3.6-Dioxynaphthalindisulfosäure, nachdem man in diese Lösung 30 k Kalkhydrat in feiner Verteilung eingerührt hat. Nach einigen Stunden ist die Farbstoffbildung beendet. Man filtriert vom überschüssigen Kalk ab, säuert die Lösung mit Salzsäure an und vervollständigt die Fällung des Farbstoffs durch Zugabe von Kochsalz. — 16,6 k p-Acetamino-o-aminophenol werden mit 30 k Salzsäure und 6,9 k Nitrit diazotiert und die Diazolösung allmählich eingetragen in eine mit 30 k Kalkhydrat versetzte Lösung von 38 k des Dinatriumsalzes der 1.8.3.6-Dioxynaphthalindisulfosäure. In etwa 2 Stunden ist die Farbstoffbildung beendet und der Farbstoff wird durch Ansäuern der vom überschüssigen Kalk abfiltrierten Lösung unter Zugabe von Kochsalz ausgefällt.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 178 304) verwendet man an Stelle von Kalkhydrat die Hydrate anderer Erdalkalien oder auch Magnesium- oder Zinkoxydhydrat bei der Vereinigung der nicht nitrierten und nicht sulfurierten o-Diazophenole mit Chromotropsäure. 14,3 k p-Chlor-o-aminophenol werden wie üblich diazotiert und dann zugegeben zu der Lösung von 38 k des neutralen Natriumsalzes der Chromotropsäure, in die eingerührt sind 23 k Zinkoxydhydrat. Man erwärmt auf 30 bis 35° und filtriert, nachdem die Farbstoffbildung im Verlauf einiger Stunden beendet ist. Durch Ansäuern mit Salzsäure und Zugabe von Kochsalz scheidet man dann den Farbstoff ab, welcher die im Hauptpatent angegebenen Eigenschaften zeigt. — 17,8 k o-p-Dichlor-o-aminophenol werden in bekannter Weise in die Diazoverbindung übergeführt und diese eingetragen in die Lösung von 38 k des Natriumsalzes der Chromotropsäure, zu welcher hinzugegeben ist Mangnesiumoxydhydrat frisch hergestellt durch Fällen von 40 k Bittersalz mit äquivalenter Menge Natronlauge. Man erwärmt allmählich auf 30°. Die Farbstoffbildung vollzieht sich im Laufe mehrerer Stunden; dann wird filtriert, angesäuert und Kochsalz zugegeben, um den schon beschriebenen Farbstoff abzuscheiden. — In analoger Weise verfährt man bei Verwendung anderer o-Diazophenole.

Verfahren zur Darstellung eines für die Gewinnung von Lacken wertvollen roten Monoazofarbstoffs der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P.

Nr. 175828) besteht darin, daß diazotierte Anthranilsäure mit 2.6-Naphtholsulfosäure kombiniert wird. 13,7 k Anthranilsäure werden in bekannter Weise mit 25 k Salzsäure von 20° Bé. und 6,9 k Nitrit diazotiert und die Diazolösung eingetragen in eine Lösung von 25 k des Natronsalzes der 2.6-Naphtholsulfosäure und 20 k Soda. Die Farbstoffbildung ist bald vollendet. In trockener Form bildet der Farbstoff ein rotes bronzierendes Pulver, welches sich in Wasser mit gelbroter Farbe löst; die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelbrot. Der in üblicher Weise erhaltene Lack ist von leuchtend roter Farbe und von einer außerordentlichen Lichtechtheit.

Verfahren zur Darstellung eines besonders zur Herstellung von Farblacken geeigneten Disazofarbstoffes der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 169086) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Tetrazoverbindung des Diamidodixylylmethans mit R-Salz kombiniert. — Zur Darstellung des Farbstoffes diazotiert man 25,4 k Diamidodixylylmethan unter Anwendung von 60 k konzentrierter Salzsäure und 13,8 k Nitrit und läßt dann in eine Lösung von 70 k R-Salz mit 40 k calc. Soda einlaufen. Der Farbstoff wird in üblicher Weise fertig gemacht. — Zur Erzeugung eines Lackes aus diesem Farbstoffe werden beispielsweise 200 k Schwerspat mit einer Lösung von 50 k Tonerdesulfat von 18 Proz. Al_2O_3-Gehalt gut angeteigt. Hierauf werden der Reihe nach unter gutem Rühren die Lösungen von 25 k calc. Soda, 20 k Farbstoff, 80 k kristallisiertem Chlorbarium hinzugegeben. Der so erhaltene Lack kann als Teigfarbe oder getrocknet verwendet werden.

Verfahren zur Darstellung eines Disazofarbstoffes von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 166980) besteht darin, daß man das Zwischenprodukt aus tetrazotiertem Nitrobenzidin und Salicylsäure mit 1-Naphthol-2-sulfosäure kombiniert. — Das in üblicher Weise aus 22,9 k Nitrobenzidin und 13,8 k Salicylsäure dargestellte Zwischenprodukt wird in Gegenwart von Soda mit der Lösung von 26 k 1-Naphthol-2-sulfosäure versetzt. Nach etwa 6 bis 8 Stunden ist die Kombination beendet, man wärmt allmählich an und isoliert den Farbstoff in bekannter Weise. Getrocknet und zerkleinert bildet er ein braunes Pulver, das sich in Wasser mit rotbrauner Farbe löst, die durch Natronlauge nicht verändert wird. Salzsäure fällt aus der Lösung die Farbsäure in Form eines feinen, roten Niederschlages; in konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit rotvioletter Farbe.

Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 167203) besteht darin, daß man die Diazoverbindungen der Orthoamidophenolderivate mit der 1-Naphthol-2-sulfosäure versetzt. — 14,4 k p-Chlor-o-amidophenol werden in der bekannten Weise diazotiert. Die Diazoverbindung läßt man zu der wässerigen Lösung von 26 k Natriumsalz der 1-Naphthol-2-sulfosäure zulaufen und versetzt hierauf mit so viel Soda, bis schwach alkalische Reaktion vorherrscht. Nach mehreren Stunden salzt man den

Farbstoff aus. Er färbt Wolle direkt in orangebrauner Nuance an, die bei einer Nachbehandlung mit Bichromat in ein Grünschwarz übergeht. Verwendet man anstatt Chloramidophenol Nitroamidophenol, so färbt der entsprechende Farbstoff Wolle in etwas röteren Nuancen an. Der analoge Farbstoff aus Pikraminsäure ergibt braunschwarze, der aus o-Nitro-o-amidophenol-p-sulfosäure violettschwarze Töne auf Wolle.

Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden Monoazofarbstoffes von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 168857) besteht darin, daß man die aus der Amido-p-kresolsulfosäure (1.3.4.6) durch Acetylierung, Nitrierung und hierauf folgende Verseifung erhältliche Nitroamido-p-kresolsulfosäure diazotiert und mit β-Naphthol kuppelt. — 23 k Amidokresolsulfosäure 1.3.4.5 von 88 Proz. Reingehalt werden in 1 hl heißen Wassers gelöst, neutralisiert und nach dem Abkühlen auf etwa 25° mit 13 k Essigsäureanhydrid versetzt. Die Temperatur erhöht sich dabei auf etwa 45°, worauf dann die Acetylierung nach kurzer Zeit beendet ist. Das Reaktionsprodukt wird zur Trockne eingedampft, in 120 k Schwefelsäure eingerührt und mit 16,2 k Salpeterschwefelsäure von 38,34 Proz. HNO_3 derart versetzt, daß die Temperatur nicht über 5° steigt. Man läßt alsdann noch 6 Stunden rühren, wobei die Temperatur auf etwa 12° steigt, und gießt alsdann auf Eis. Die etwas schleimig ausgefallene Nitrosäure nimmt nach einigem Rühren eine kristallinische Beschaffenheit an; sie wird abgesaugt und durch Umlösen mit wenig Wasser von einem entstandenen Nebenprodukt getrennt. Zum Zwecke der Verseifung wird die Lösung der Nitroacetylkresolsulfosäure mit 10 k Salzsäure versetzt und aufgekocht, wobei sich die Acetylgruppe sehr rasch abspaltet. Beim Erkalten kristallisiert die Nitroamidokresolsulfosäure aus, sie wird abfiltriert, gepreßt und getrocknet. — 27 k nitroamidokresolsulfosaures Natrium werden mit 7 k Natriumnitrit in etwa 150 *l* Wasser gelöst und in 30 k mit Eiswasser verdünnte Salzsäure einlaufen gelassen. Die Diazotierung ist nach kurzer Zeit beendet, worauf man dann die Diazoverbindung zu einer Lösung von 15 k β-Naphthol in etwa 2 hl Wasser, 13 k Natronlauge 40 Bé. und 30 k Soda hinzufügt. Die Farbstoffbildung ist nach einigem Rühren beendet; hierauf wird dann die Kombinationsflüssigkeit angewärmt und der Farbstoff durch Zusatz von etwas Kochsalz vollkommen abgeschieden. — Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade in orangeroter Nuance an, die durch ein nachträgliches Behandeln mit Chromsalzen in ein hervorragend echtes Violettschwarz übergeht.

Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 171667) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Diazoverbindungen der 1:2-Aminonaphthol-3:6- und 4:6-disulfosäuren mit 2:6- oder 2:7-Dioxynaphthalin gekuppelt werden. — Die aus 32 Teilen 1:2-Aminonaphthol-4:6-disulfosäure durch Diazotieren mit Natriumnitrit in Gegenwart einer Mineralsäure, vorteilhaft Schwefelsäure, erhaltene Diazoverbindung wird vorsichtig mit Soda neutralisiert und zu einer Lösung von 16 Teilen Dioxynaphthalin (2:7) (100 Proz.),

50 Teilen Soda und 8 Teilen Ätznatron in 100 Teilen Wasser zugegeben. Die Kuppelung beginnt alsbald und verläuft vollkommen glatt bei Zimmertemperatur. Man läßt 24 Stunden stehen, wärmt auf 80° auf, säuert an und fällt den Farbstoff mittels Kochsalz aus. Er stellt ein rötlichbraunes Pulver dar, das in Wasser mit roter Farbe leicht löslich ist. Auf Wolle färbt er in bläulichroten Tönen, die durch Nachbehandlung mit Chromsalzen auf der Faser in ein außerordentlich echtes Schwarz übergehen. — Ganz ähnliche Produkte entstehen, wenn 1:2:4:6-Aminonaphtholdisulfosäure des Beispiels durch die 1:2:3:6-Aminonaphtholdisulfosäure oder das 2:7-Dioxynaphthalin des Beispiels durch 2:6-Dioxynaphthalin substituiert werden.

Verfahren zur Darstellung von m-Amino-p-oxyazofarbstoffen vom Typus

$$C_6H_3\begin{cases}OH\,(1)\\NH_2\,(2)\\N=NR\,(4)\end{cases}$$

von Wülfing, Dahl & Co. A.-G. (D. R. P. Nr. 174106) besteht darin, daß entweder O-Nitrophenol mit Diazoverbindungen kombiniert und der entstandene Farbstoff mit Schwefelnatrium o. dgl. reduziert wird, oder O-Acetaminophenol mit Diazoverbindungen gekuppelt und der so erhaltene Farbstoff verseift wird. — Die aus 19,5 k sulfanilsaurem Natrium in bekannter Weise dargestellte Diazosulfanilsäure wird in eine kalt gehaltene alkalische Lösung von 16,5 k O-Acetylaminophenol eingetragen. Man läßt die Mischung 24 Stunden stehen, erwärmt sie dann und salzt den gebildeten Azofarbstoff aus; er wird abfiltriert und gepreßt. Die feuchten Preßkuchen werden mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade erhitzt; die Abspaltung der Acetylgruppe geht leicht vor sich. Die Reaktionsmasse wird mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert und zur Abscheidung des m-Amino-p-oxyazobenzolsulfosauren Natriums mit Kochsalz versetzt.

Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen für Wolle der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel (D. R. P. Nr. 168299) besteht darin, daß man die Tetrazoverbindung des Diamidophenols ($OH:NH_2:NH_2 = 1:2:4$) zuerst mit 1 Mol. einer Azokomponente zu einem sogenannten Zwischenprodukte vereinigt und dieses hierauf mit einem zweiten Molekül einer gleichen oder verschiedenen Azokomponente kombiniert. — 10 k Diamidophenolchlorhydrat ($OH:NH_2:NH_2 = 1:2:4$) werden in wenig Wasser gelöst und mittels Eis und Kochsalz auf —5° abgekühlt. Nach Zusatz von 25 k Salzsäure (tech.) läßt man langsam unter gutem Umrühren eine 10proz. Nitritlösung, enthaltend 7 k Natriumnitrit, zufließen. Die so erhaltene Tetrazolösung von rötlicher Farbe und gut haltbar, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, kuppelt man in Gegenwart eines Überschusses von Natriumacetat mit 12,3 k naphtholsulfosaurem Natron 1:4. Nach kurzer Zeit ist die Bildung des roten Zwischenproduktes beendet, welches man direkt oder, um event. die Salzlauge zu entfernen,

nach erfolgter Filtration mit 10 k β-Naphtholnatrium in Gegenwart von überschüssiger Sodalösung zweckmäßig bei allmählicher Erwärmung der Mischung auf 40° vereinigt. Schließlich wärmt man auf 70 bis 80° auf, vervollständigt die Abscheidung des teilweise ausgefallenen Farbstoffes duch Zugabe von Kochsalz, filtriert, preßt und trocknet. Der Farbstoff löst sich in heißem Wasser mit violetter Farbe, die auf Zusatz von Säuren nach Rot umschlägt, erzeugt auf Wolle in saurem Bade klare Bordeauxtöne, welche beim Nachromieren ein äußerst wasch- und walkechtes violettstichiges Schwarz liefern. — Einen in den Eigenschaften ganz ähnlichen Farbstoff erhält man beim Ersatz der 1:4-Naphtholsulfosäure durch die 1:5-Naphtholsulfosäure, 2:6-Naphtholsulfosäure Schäffer, sowie beim Ersatz des β-Naphthols durch Dioxynaphthaline, z. B. 2:7-Dioxynaphthalin. — 10 k salzsaures Diamidophenol, wie vorher tetrazotiert, werden mit einer Auflösung von 13 k 1:5-Naphtholsulfosäure in 1 hl Wasser vermischt; auf Zusatz von 30 k Natriumacetat bildet sich das rote, schwer lösliche Zwischenprodukt. Nach Verlauf von 1 Stunde gibt man dasselbe zu einer mittels Eis auf 5 bis 10° gebrachten Lösung von 10 k Dioxynaphthalin 1:5 in 1 hl Wasser und 50 k Natronlauge (30° Bé.). Die Farbstoffbildung beginnt alsbald und ist nach 12 Stunden beendet. Aufwärmen auf 30 bis 40° beschleunigt dieselbe. Die überschüssige Lauge wird mit Salzsäure neutralisiert und der Farbstoff wie üblich isoliert. Er erzeugt auf Wolle violette Töne, welche beim Nachchromieren in Schwarz umschlagen.

Verfahren zur Darstellung substantiver, auf der Faser oder in Substanz weiterdiazotierbarer Polyazofarbstoffe der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel (D. R. P. Nr. 169 732) besteht darin, daß die Tetrazoverbindung von 1 Mol. eines Azoxyamins vom Typus

$$O\left\langle \begin{array}{l} N - R - NH_2 \\ | \\ N - R - NH_2 \end{array}\right.$$

bez. von 1 Mol. eines Azoamins vom Typus

$$\begin{array}{l} N - R - NH_2 \\ \| \\ N - R - NH_2 \end{array}$$

mit 2 Mol. 2:5-Amidonaphthol-7-monosulfosäure bez. 2:5-Amidonaphthol-1:7-disulfosäure oder (in beliebiger Reihenfolge) mit 1 Mol. 2:5-Amidonaphthol-7-monosulfosäure und 1 Mol. einer beliebigen anderen Azokomponente gekuppelt wird. — Es werden z. B. 22,8 k m.m-Diamidoazoxybenzol (aus m-Nitranilin dargestellt) in Wasser unter Zusatz von 50 k konzentrierter Salzsäure gelöst, unter Eiskühlung mittels 14 k Nitrit diazotiert und die Tetrazolösung in eine sodaalkalische Lösung von 48 k 2:5-Amidonaphthol-7-monosulfosäure eingerührt. Die Kombination findet sofort statt. Man erwärmt auf etwa 80°, setzt etwas Kochsalz zu, filtriert, preßt und trocknet. Der Farbstoff bildet ein rotbraunes Pulver, welches sich in Wasser mit oranger Farbe löst. Die

direkte Färbung auf ungebeizter Baumwolle ist orange; durch Diazotieren auf der Faser und Entwickeln mit β-Naphthol wird ein sattes, lebhaftes Bordeaux von vorzüglicher Waschechtheit erhalten. — Die so erhaltene Tetrazollösung aus 22,8 k m.m-Diamidoazoxybenzol wird mit einer sodaalkalischen Lösung von 64 k 2:5-Amidonaphthol-1:7-disulfosäure gereinigt und der Farbstoff nach erfolgter Kombination durch Aussalzen u. s. w. isoliert. Er färbt ungebeizte Baumwolle in klaren orangen Nuancen, welche beim Diazotieren und Entwickeln mit β-Naphthol klare rote Töne liefern. — Oder 32,9 k Azoxytoluidinchlorhydrat (aus p-Nitro-o-toluidin) werden in üblicher Weise diazotiert und die erhaltene Tetrazolösung mit einer sodaalkalischen Lösung von 32 k 2:5-Amidonaphtol-1:7-disulfosäure vermischt. Nach erfolgter Bildung des Zwischenproduktes wird eine neutrale Lösung von 25 k 1:4-naphtholsulfosaurem Natron zugefügt und der Farbstoff nach mehrstündigem Rühren durch Filtration isoliert. Er färbt ungebeizte Baumwolle in orangeroten Tönen; durch Diazotieren und Entwickeln mit β-Naphtol werden klare, bläulich rote Nuancen erhalten. — Oder 12 k Azotoluidin werden mittels 7 k Nitrit und 25 k Salzsäure diazotiert und die Diazolösung mit einer sodaalkalischen Lösung von 24 k 2:5-Amidonaphthol-7-monosulfosäure vereinigt. Nach erfolgter Kuppelung wird der Farbstoff in üblicher Weise isoliert. Die diazotierte Baumwollfärbung liefert beim Entwickeln mit β-Naphthol ein violettes Bordeaux.

Zur Herstellung nachchromierbarer Monoazofarbstoffe erweitern die Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. J. R. Geigy (D. R. P. Nr. 168123) Pat. 165743 (J. 1905, 179) dahin, daß man zur Kombination mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon an Stelle der dort bezeichneten 1-Diazo-2-oxynaphthalin-4-sulfosäure und ihres Nitroderivats folgende Diazooxynaphthalinsulfosäuren verwendet: 1-Diazo-2-oxynaphthalin-6-sulfosäure, 1-Diazo-2-oxynaphthalin-7-sulfosäure, 2-Diazo-1-oxynaphthalin-4-sulfosäure, 2-Diazo-1-oxynaphthalin-5-sulfosäure, 1-Diazo-2-oxynaphthalin-3-6-disulfosäure, 1-Diazo-2-oxynaphthalin-3-7-disulfosäure, 1-Diazo-2-oxynaphthalin-4-6-disulfosäure, 1-Diazo-2-oxynaphthalin-4-7-disulfosäure, 2-Diazo-1-oxynaphthalin-3-6-disulfosäure, 2-Diazo-1-oxynaphthalin-4-7-disulfosäure, 2-Diazo-1-oxynaphthalin-4-8-disulfosäure bez. ihre Anhydride.

Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer und nachkupferungsfähiger Nitro-ortho-oxy-mono-azofarbstoffe derselben Anilinfarbenfabriken (D. R. P. Nr. 169683) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Nitro-1-diazo-2-oxynaphthalin-4-sulfosäure oder Nitronaphthalin-1-diazo-2-oxy-4-sulfosäure in der nach dem Verfahren des Pat. 164665 (J. 1905, 76) erhältlichen Form mit folgenden gebräuchlichen Chromogenen kombiniert: Resorcin, m-Amidophenol, o-Amido-p-kresol, m-Oxydiphenylamin, m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, α-Naphthol, β-Naphthol, 1.5-Dioxynaphthalin, 2.7-Dioxynaphthalin, 2.3-Dioxynaphthalin, β-Oxynaphthoesäure (Smp. 216°),

1.4-Naphtholsulfosäure (Neville-Winter), 1.5-Naphtholsulfosäure, 2.7-Naphtholsulfosäure (F), 2.6-Naphtholsulfosäure (Schaeffer), 1.5-Amidonaphthol, 1-Amido-8-naphthol-4-sulfosäure. — Es werden 15 k β-Naphthol in 2 hl Wasser durch Zusatz von 14 k Natronlauge gelöst. Hierauf werden noch 50 k Soda, gelöst in 150 l Wasser, zugegeben. In diese Lösung wird nun die direkt gewonnene saure Paste des Nitrodiazokörpers (erhalten durch Nitrierung von 25 k Diazonaphtholsulfosäure nach Pat. 164 665) in Portionen eingetragen und die Temperatur bei etwa 25° gehalten. Die Farbstoffbildung beginnt fast momentan, ist aber erst nach mehreren Stunden beendet, was sich daran erkennen läßt. wenn durch alkalische Resorcinlösung kein Diazokörper mehr in Lösung nachgewiesen werden kann. Der Farbstoff wird auf bekannte Weise durch Ausfällen mit Kochsalz isoliert, abfiltriert und getrocknet. — 30 k 1.4-Naphtholsulfosäure (Neville-Winter) (etwa 83 Proz.) werden in 3 hl Wasser unter Zusatz von 50 k Natronlauge (40° Bé.) gelöst. Hierauf wird der gut abfiltrierte und abgepreßte Teig des Nitrodiazokörpers (aus 25 k Diazokörper wie vorhin) unter Rühren hinzugegeben. Die Farbstoffbildung vollzieht sich allmählich, und nach Verlauf von etwa 8 Stunden wird auf 40° aufgewärmt und bis zur Vollendung der Kuppelung auf dieser Temperatur gelassen. Die weitere Aufarbeitung geschieht in bekannter Weise.

Herstellung eines o-Oxyazofarbstoffes der Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. J. R. Geigy (D. R. P. Nr. 176 227). 40 k des Farbstoffs, erhalten durch Kupplung der 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfosäure mit β-Naphthol, werden nach und nach in ein Gemisch von 80 k Schwefelsäuremonohydrat und 30 k Chlorsulfonsäure unter Rühren eingetragen, wobei man durch Kühlung dafür Sorge trägt, daß die Temperatur sich zwischen 20 bis 25° hält. Nach etwa 15 Stunden gießt man die Sulfurierungsmasse in 6 hl kaltes Wasser, gibt dazu 80 k Kochsalz und filtriert den nun ausgeschiedenen Farbstoff ab. Zur Entfernung der anhaftenden Schwefelsäure werden die Filterkuchen bei 65° in 5 hl Wasser mit 100 k Natronlauge von 40° Bé. in Lösung gebracht, diese mit 28 k Salzsäure versetzt und hierauf mit 80 k Kochsalz der Farbstoff nochmals ausgesalzen, sodann abfiltriert, gepreßt und getrocknet. (Zusatz zu D. R. P. Nr. 173 011.)

Verfahren zur Darstellung der leicht löslichen freien 2-Oxynaphthalin-1-azo-2-naphthol-4-sulfosäure derselben Anilinfarbenfabriken (D. R. P. Nr. 177 925) besteht darin, daß man verdünnte Lösungen ihrer neutralen Alkalisalze mit überschüssiger Salzsäure versetzt, das ausfallende Salzsäureadditionsprodukt abfiltriert, mit verdünnter Salzsäure auswäscht und trocknet. — 40 k des schwer löslichen Mononatriumsalzes der 2-Oxynaphthalinazonaphtholmonosulfosäure, erhalten durch Kombination von 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfosäure mit β-Naphthol, Neutralisieren der alkalischen Farbstofflösung in der Wärme, Abfiltrieren und Auswaschen des gefällten Farbstoffes, werden in 8 hl Wasser unter Beifügung von 40 k Salzsäure

kochend gelöst. Sobald aller Farbstoff sich gelöst hat, werden weitere 40 k Salzsäure zugegeben, worauf sofort alle in Lösung befindliche Farbstoffsulfosäure vollständig als Salzsäureadditionsprodukt in Form eines braunschwarzen Niederschlages ausfällt. Dieser wird abfiltriert, mit verdünnter Salzsäure gut ausgewaschen und scharf getrocknet.

Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen der Chemischen Fabrik vorm. Sandoz (D. R. P. Nr. 175 625) besteht darin, daß man die Diazoverbindungen von 4-Nitro-2-aminophenol, 4-Chlor-2-aminophenol, 4.6-Dichlor-2-aminophenol, 4-Chlor-6-nitro-2-aminophenol, 6-Chlor-4-nitro-2-aminophenol, Pikraminsäure, 6-Nitro-2-amino-4-kresol, 6-Amino-4-nitro-2-kresol mit Aryl-1.8-naphthylaminsulfosäuren vereinigt. — 17 k o-Nitro-o-amino-p-kresol ($OH:NH_2:CH_3:NO_2 = 1:2:4:6$) werden mit 4 hl Wasser und 6 k Soda kochend gelöst, 7 k Nitrit zu der abgekühlten Lösung eingerührt und durch deren Zulaufenlassen zu 26 k mit Eis versetzter Salzsäure von 21° Bé. bei 10° nicht übersteigender Temperatur diazotiert. Die Diazoverbindung wird nunmehr gekuppelt mit der neutralen Lösung von 34 k phenyl-1.8-naphthylaminsulfosaurem Natron und 14 k kristallisiertem Natriumacetat in 5 hl Wasser und die ziemlich langsam fortschreitende Kombination durch Rühren während zweier Tage beendigt. Der Farbstoff scheidet sich hierbei größtenteils als violetter Niederschlag aus; man setzt schließlich durch Zusatz von 6 k Soda in das Natronsalz um, wärmt auf etwa 60° an und salzt aus, filtriert und preßt. — Der so erhaltene Farbstoff färbt aus saurem Bade Wolle braunviolett; durch Nachchromieren erhält man ein sehr blumiges Schwarz mit blauer Übersicht von vorzüglicher Licht-, Säure-, Alkali- und Walkechtheit. — Analog verlaufen auch andere Kombinationen; statt in essigsaurer Lösung kann die Kuppelung mit den Aryl-1.8-naphthylaminsulfosäuren auch in schwach alkalischer Lösung, z. B. in Gegenwart von Bicarbonat vorgenommen werden; in sodaalkalischer Lösung dagegen werden nicht durchweg gleich günstige Resultate erzielt, da einzelne Diazophenole sich hierbei vor der Farbstoffbildung zersetzen.

Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen, welche auf Wolle in neutralem oder saurem Bad mit oder ohne Anwendung metallischer Beizmittel gelbe bis dunkelbraune Nuancen ergeben, der Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis (D. R. P. Nr. 169 579), besteht darin, daß man Metaamidophenol in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung mit den Diazoverbindungen der nachfolgenden Körper vereinigt: p-Sulfanilsäure und m-Sulfanilsäure, Anilindisulfosäure 1:2:4 und 1:3:5, m-Nitranilinsulfosäure (Nietzki), p-Amido-p-nitro-o-sulfodiphenylamin, Metaamidobenzoesäure, p-Amidophenol-o-sulfosäure, o-Amido-o-nitrophenol-p-sulfosäure ($OH:NH_2:NO_2:SO_3H = 1:2:6:4$), o-Amidophenol-p-sulfosäure ($OH:NH_2:SO_3H = 1:2:4$), Pikraminsäure, p-Amido-

salicylsäure, o-Amido-p-kresol-o-carbonsäure. — Es werden z. B. 18 k Parasulfanilsäure durch Zusatz von 25 k Salzsäure und 7 k Natriumnitrit in eine Diazoverbindung übergeführt und diese einer Lösung von 11 k Metaamidophenol in 5 hl Wasser zugesetzt. Man kann durch Zusatz von 50 k essigsaurem Natron zu der Reaktionsflüssigkeit die Reaktion befördern. Auch kann man das essigsaure Natron durch 20 k kohlensaures Natron oder 20 k Ätznatron von 40° Bé. ersetzen. — Der Farbstoff wird durch Aussalzen isoliert. Man erhält so in saurer Lösung einen in Wasser mit gelbbrauner Farbe löslichen Farbstoff, welcher Wolle im Säurebade gelb anfärbt und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit bräunlicher Orangefarbe löst; in alkalischer Lösung erhält man einen mit lebhafter braungelber Farbe in Wasser löslichen Farbstoff, welcher auf Wolle eine fast gleiche Nuance gibt, aber in Schwefelsäure mit lebhaft gelbbrauner Farbe löslich ist. — In diesem Beispiel kann man die p-Sulfanilsäure durch die m-Sulfanilsäure, die Anilindisulfosäure 1:2:4 und 1:3:5, die m-Nitranilinsulfosäure (Nietzki), das p-Amido-p-nitro-o-sulfodiphenylamin, die Metaamidobenzoesäure, die p-Amidophenol-o-sulfosäure ersetzen.

Sonstige Farbstoffe.

Verfahren zur Darstellung echter Farblacke der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 167 468) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Monoazofarbstoffe aus diazotierten Aminosulfosäuren der Benzol- oder Naphthalinreihe und o-Nitrophenol nach den bei der Pigmentfarbendarstellung üblichen Methoden in Farblacke überführt. — 100 Teile einer etwa 20proz. Paste des Natriumsalzes des durch sodaalkalische Kuppelung von Sulfanilsäure mit o-Nitrophenol entstehenden Farbstoffs werden mit etwa 200 Teilen Wasser fein verrührt. Man erwärmt die Mischung auf 80 bis 90° und fügt eine Lösung von 40 Teilen Chlorbarium hinzu. Es ist gut, während dieses Zusatzes sorgfältig zu rühren; wenn alles Chlorbarium zugesetzt und kurze Zeit weitergerührt worden ist, werden noch 800 bis 1000 Teile einer frisch gefällten Paste von Tonerdehydrat von 2 bis 3 Proz. Gehalt zugesetzt. Es wird noch kurze Zeit in der Wärme gut gerührt, danach abgepreßt, getrocknet und das zurückbleibende Pulver sehr fein gemahlen. Der so erhaltene Lack ist ein sehr klares orangefarbenes Pulver. Die damit erhaltenen Aufstriche bez. Drucke zeichnen sich durch die Klarheit ihrer Nuance sowie durch sehr gute Lichtechtheit und große Deckkraft aus. — Man löst 50 Teile schwefelsaure Tonerde in 2000 Teilen Wasser und rührt in diese Lösung 15 Teile gelöschten Kalk in Form von Kalkmilch ein. Zu dieser Mischung gibt man 200 Teile des Natriumsalzes des Farbstoffs, welcher durch sodaalkalische Kuppelung von Sulfanilsäure und o-Nitrophenol entsteht, in heißem Wasser 1:50 gelöst, hinzu, rührt das Ganze sorgfältig durch und setzt eine Lösung von 150 Teilen Chlorbarium in 10proz. wässe-

riger Lösung zu. Darauf wird noch einige Zeit gut gerührt, abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Pulver ergibt lebhafte gelbrote Aufstriche und Drucke. — Soll aus dem Azofarbstoff ein reiner Kalklack hergestellt werden, so löst man 10 Teile des Natriumsalzes dieses Farbstoffs in 200 Teilen kochend heißem Wasser auf und setzt dieser Lösung eine 10proz. wässerige Lösung von 15 Teilen Chlorcalcium zu und rührt die Mischung in der Wärme einige Zeit sorgfältig durch; darauf wird abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Pulver gibt rote Aufstriche bez. Drucke. — 10 Teile des Natriumsalzes des Farbstoffs, welcher durch sodaalkalische Kuppelung von 2.6-Naphthylaminosulfosäure mit o-Nitrophenol entsteht, werden in 500 Teilen kochend heißem Wasser gelöst. Man fügt dann eine Lösung von 10 Teilen Chlorbarium in 200 Teilen Wasser hinzu, rührt einige Zeit in der Wärme gut durch, filtriert, wäscht aus und trocknet. Das so erhaltene Pulver gibt gelbrote Aufstriche und Drucke. Der Farblack zeigt große Deckkraft und Lichtechtheit. — Ähnliche Lacke entstehen, wenn die Farbstoffe aus anderen Diazosulfosäuren und o-Nitrophenol verwendet werden. Je nach der Natur der in dem Farbstoff enthaltenen Diazoverbindung ist die Farbe der so erhaltenen Lacke ein gelbliches bez. rötliches Orange.

Verfahren zur Darstellung roter Farblacke aus dem Farbstoff, der durch Kuppelung der Diazoverbindung der p-Aminophenylnaphthyl-1.2-triazol-4.8-disulfosäure

SO_3H N N N NH_2

SO_3H

mit β-Naphthol erhalten wird, der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 170477), besteht darin, daß man diesen Farbstoff nach den verschiedenen Methoden, welche in der Pigmentfarbenfabrikation üblich sind, in Lacke überführt. — 100 Teile einer etwa 20proz. Paste des Farbstoffes, welcher aus der Diazoverbindung der p-Aminophenylnaphthyl-1.2-triazol-4.8-disulfosäure durch Kuppelung mit β-Naphthol entsteht, werden mit etwa 1000 Teilen Wasser verrührt und auf etwa 80° erwärmt; darauf setzt man unter gutem Rühren eine Lösung von 40 bis 50 Teilen Chlorbarium zu. Nachdem kurze Zeit unter Einhaltung der Temperatur gerührt worden ist, werden 1000 Teile einer etwa 3proz. Paste frisch gefällten Tonerdehydrates zugefügt. Wenn diese gut verrührt ist, wird aufgekocht, die Mischung abgepreßt, getrocknet und sehr fein gemahlen. Das so erhaltene Pulver gibt einen Lackaufstrich von lebhaft roter Farbe. — Die Darstellung eines Lackes aus dem in diesem Beispiel verwendeten Farbstoff kann

auch nach einer der anderen üblichen Methoden erfolgen, welche in der Pigmentfarbenfabrikation angewendet werden.

Verfahren zur Darstellung violetter Farblacke aus dem Farbstoff, der durch Kuppelung der Diazoverbindung der p-Aminophenylnaphthyl-1.2-triazol-3.8-disulfosäure

SO_3H — N — N — N — NH_2 — SO_3H

mit β-Naphthol-3.6-disulfosäure erhalten wird, der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 170513), besteht darin, daß man diesen Farbstoff nach den verschiedenen Methoden, welche in der Pigmentfarbenfabrikation üblich sind, in Lacke überführt. — 100 Teile einer etwa 20proz. Paste des Farbstoffes, welcher durch Kuppelung der Diazoverbindung der p-Aminophenylnaphthyl-1.2-triazol-3.8-disulfosäure mit β-Naphthol-3.6-disulfosäure erhalten wird, werden mit etwa 1000 Teilen Wasser verrührt und auf etwa 80° erwärmt; darauf setzt man unter gutem Rühren eine Lösung von 70 bis 80 Teilen Chlorbarium zu. Nachdem kurze Zeit unter Einhaltung der Temperatur gerührt worden ist, werden 1000 Teile einer etwa 3proz. Paste frisch gefällten Tonerdehydrates zugefügt. Wenn diese gut verrührt ist, wird aufgekocht, die Mischung abgepreßt, getrocknet und sehr fein gemahlen. Das so erhaltene Pulver gibt einen Lackaufstrich von schön violetter Farbe.

Verfahren zur Darstellung roter Farblacke aus dem Farbstoff, der durch Kuppelung der Diazoverbindung der m-Aminophenylnaphtho-1.2-triazol-3.8-disulfosäure folgender Konstitution:

H_3OS — N — N — N — NH_2 — SO_3H

mit β-Naphthol-3.6-disulfosäure entsteht, der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 174548), besteht darin, daß man diesen Farbstoff nach den verschiedenen Methoden, welche in der Pigmentfarbenfabrikation üblich sind, in Lacke überführt. — Es werden z. B. 15 Teile Natriumsalz des Farbstoffes in 1000 bis 1500 Teilen Wasser gelöst und diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit 100 Teilen einer frisch bereiteten Paste von Tonerdehydrat (3- bis 4proz.) unter sorgfältigem Rühren vermischt. Zu dieser Mischung gibt man nach kurzer Zeit eine Lösung von 15 Teilen Chlorbarium in 150 bis 200 Teilen Wasser und rührt die Masse noch einige Zeit sorgfältig durch. Darauf wird die Mischung abgepreßt, getrocknet und gemahlen. Das so erhaltene Pulver ergibt einen Lackaufstrich von

sehr schöner, lebhaft roter Farbe von bemerkenswerter Lichtechtheit. — Die Darstellung eines Lackes aus dem in diesem Beispiel verwendeten Farbstoff kann auch nach einer der anderen üblichen Methoden erfolgen, welche in der Pigmentfarbenfabrikation angewendet werden.

Darstellung roter Farblacke der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 175 630). Es gelingt, Lacke aus Litholrot R und seinen Isomeren auf trockenem Weg leicht und glatt dadurch zu erzeugen, daß der Farbstoff mit einem Substrat vermischt in trockener Form während des Mahlens, z. B. auf einem Kollergang, mit dem betreffenden Metallsalz unter Zusatz von nur so geringen Mengen Wasser oder eines anderen Lösungsmittels, wie z. B. Alkohol, vermischt wird, daß die Mischung mahltrocken bleibt. Es kann dies z. B. in der Art geschehen, daß eine gesättigte oder konzentrierte Lösung des Metallsalzes während des Mahlens auf einmal oder nach und nach auf das Mahlgut aufgespritzt wird. Die Umsetzung ist innerhalb kurzer Zeit (z. B. 1 bis 2 Stunden) beendigt, und es hinterbleibt der fertige Lack in trockener Form, welcher direkt Verwendung finden kann. — Es werden z. B. 100 k Spat mit 5 k Litholrot R in Pulver vermengt, während des Mahlens auf dem Kollergang mit der Lösung von 2,6 k Chlorbarium in etwa 7 *l* Wasser bespritzt und etwa 1 bis 2 Stunden weiter gemahlen. Nach dieser Zeit ist der Barytlack fertig gebildet, welcher direkt Verwendung finden kann. — An Stelle von Wasser kann auch eine entsprechende Menge Alkohol oder eine andere passende Flüssigkeit Verwendung finden. — 50 k Spat werden mit 3 k freier Farbsäure und 0,85 k Kreide trocken auf dem Kollergang vermahlen, alsdann mit etwa 2 *l* Wasser bespritzt und noch kurze Zeit weiter vermahlen. — An Stelle von Kreide kann man auch andere Carbonate oder Metalloxyde bez. -hydroxyde verwenden. (Vgl. J. 1900, 226.)

Verfahren zur Darstellung von lichtechten Farblacken der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 167 497) besteht darin, daß man die Monoazofarbstoffe aus diazotiertem o-Anisidin oder o-Toluidin einerseits und der 1-Naphthol-5-sulfosäure andererseits nach den bei der Pigmentfarbendarstellung üblichen Methoden in Farblacke überführt. — Es werden z. B. 6 Teile des in üblicher Weise durch Kuppeln von diazotiertem o-Anisidin in alkalischer Lösung mit 1-Naphthol-5-sulfosäure hergestellten Monoazofarbstoffes in Wasser gelöst und diese Lösung unter gutem Rühren zu einer Mischung gegeben, die durch sorgfältiges Anschlämmen von 10 Teilen einer 10proz. Paste von Tonerdehydrat mit Wasser hergestellt worden ist. Zu dem so erhaltenen Gemisch wird darauf eine 5proz. Chlorbariumlösung zugesetzt, bis der Farbstoff vollständig ausgefällt ist. Der Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet und der Lack in üblicher Weise fertiggemacht. Derselbe zeigt eine schöne, rote, sehr lichtechte Nuance. — In analoger Weise verfährt man bei Verwendung des durch Kuppeln von diazotiertem o-Toluidin in alkalischer Lösung mit 1-Naph-

thol-5-sulfosäure hergestellten Farbstoffes. Man erhält so ebenfalls einen roten, sehr lichtechten Lack.

Verfahren zur Herstellung von Farblacken von E. R. L. Blumer (D. R. P. Nr. 174 745) ist dadurch gekennzeichnet, daß man das in Alkali gelöste Kondensationsprodukt von Formaldehyd und Phenol sauren Farbstofflösungen in solcher Menge zusetzt, bis aller Farbstoff ausgefällt ist — 50 g Methylenblau werden in 5 *l* Wasser gelöst und 10 g 100proz. Essigsäure hinzugefügt. Andererseits werden 100 g Kondensationsprodukt in 5 *l* Natronlauge von 2° B. gelöst und diese Lösung unter stetigem Umrühren in die Farblösung gegossen. Es entsteht ein voluminöser blauer Niederschlag, der abfiltriert, auf dem Filter ausgewaschen und getrocknet wird. — Außer dem Methylenblau eignen sich zur Herstellung der Farblacke Safranin, Auramin, Neugrün, Säurefuchsin, überhaupt alle in Wasser löslichen, gegen Säure widerstandsfähigen Farbstoffe. — Um derartige Farblacke auf der Faser zu erzeugen, behandelt man die Faser mit der alkalischen Lösung des Kondensationsproduktes, trocknet hierauf und bringt sie in ein angesäuertes Farbbad, dem zweckmäßig Metallsalze, wie Kupfersulfat u. s. w., beigefügt werden können.

Verfahren zur Darstellung neuer von blau bis gelblichgrün färbender Farbstoffe der Farbwerke vorm. Durand, Huguenin & Cp. (D. R. P. Nr. 167 805) besteht darin, daß Gallocyaninfarbstoffe in geeignetem neutralen oder sauren Medium mit Formaldehyd behandelt werden. — 37 k des aus Nitrosodiäthylanilin und Gallaminsäure erhaltenen Gallocyanins werden in 5 hl warmem Wasser gelöst, mit 12 k 40proz. Formaldehyd versetzt und hierauf bei 100° während 10 bis 12 Stunden erhitzt, d. h. bis die Flüssigkeit ausgesprochen gelblichgrün geworden ist. Man läßt ein wenig abkühlen und fällt dann den Farbstoff mittels 100 k Kochsalz aus. Derselbe färbt chromgebeizte Wolle in blauen Tönen an. — Zu 70 *l* Wasser werden 100 k Salzsäure von 21° Bé., 37 k des im I. Beispiel erwähnten Gallocyanins (oder die entsprechende Menge eines anderen Gallocyanins) und 9 k 40proz. Formaldehyd zugesetzt. Nach ein- bis zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbad ist die Umwandlung vollendet; man setzt dann noch 50 k Ätznatron von 38° Bé. und hierauf 20 k Kochsalz hinzu. Chromgebeizte Wolle wird durch den erhaltenen Farbstoff gelbgrün gefärbt. — 30 k Oxalsäure werden in 125 *l* warmem Wasser gelöst, dann mit 37 k des im I. Beispiel angegebenen Gallocyanins und hierauf mit 12 k 40proz. Formaldehyd versetzt. Man erhitzt bei 100°, bis die Umwandlung vollendet ist, d. h. während ungefähr 6 Stunden, worauf der Farbstoff mit Kochsalz ausgefällt wird. Letzterer färbt chromgebeizte Wolle in hellblauen Tönen an. — Zu 37 k des im I. Beispiel angegebenen Gallocyanins und 50 *l* warmem Wasser werden 100 k Salzsäure von 21° Bé. und hierauf 4 k 40proz. Formaldehyd zugesetzt. Man erhitzt bei 100°, bis die Umwandlung vollendet ist, und fällt den Farbstoff durch Eingießen der Reaktionsmasse in 5 hl Salzwasser aus. Chromgebeizte

Wolle wird durch denselben indigoblau gefärbt. — 33 k des aus Nitrosodimethylanilin und Gallaminsäure erhaltenen Gallocyanins werden in 110 k Schwefelsäure von 66° Bé. aufgelöst und die erhaltene Lösung allmählich, unter gutem Umrühren, mit 9 k 40proz. Formaldehyd versetzt. Das Reaktionsgemisch wird nach einiger Zeit in 6 hl Salzwasser gegossen und, nach Erkalten, der abgeschiedene Farbstoff abfiltriert und gewaschen. Derselbe erzeugt auf chromgebeizter Wolle ein blaustichiges Grün.

Verfahren zur Darstellung von blauen bis grünlichblauen Farbstoffen der Gallocyaninreihe derselben Farbwerke vorm. Durand (D. R. P. Nr. 175 627) besteht darin, daß Gallocyaninfarbstoffe mit den Salzen der Sulfosäuren aromatischer Amine in wässeriger Lösung oder Suspension ohne Luftabschluß kondensiert werden. — 18,2 Teile des aus salzsaurem Nitrosodiäthylanilin und Gallaminsäure hergestellten Gallocyaninfarbstoffs, 16,5 Teile sulfanilsaures Natron von 89,7 Proz. und 80 Teile Wasser werden in einem Gefäß mit Rückflußkühler während 10 bis 20 Stunden bei Wasserbadtemperatur umgerührt. Dann wird mit 1500 Teilen Wasser verdünnt und Soda im Überschuß zugesetzt, einige Zeit bei 80° gehalten, abfiltriert und aus dem warmen Filtrat durch Zusatz von 200 Teilen Kochsalz der Farbstoff ausgefällt. Der abgeschiedene Farbstoff wird abfiltriert, gepreßt und getrocknet. Er bildet ein metallglänzendes, dunkelbraunes Pulver, welches mit Wasser eine blau gefärbte Lösung gibt, die durch Zusatz von Salzsäure rotbraun wird. Auf chromierten Fasern erzeugt er eine grünlichblaue Färbung. — 17,5 Teile des aus salzsaurem Nitrosodimethylanilin und Gallussäuremethylester hergestellten Gallocyaninfarbstoffes, 16,5 Teile sulfanilsaures Natron von 89,7 Proz. und 130 Teile Wasser werden 5 Stunden lang bei einer Temperatur von 60 bis 90° miteinander umgerührt; nachher wird mittels 1500 Teilen Wasser und 10 Teilen Soda bei Wasserbadtemperatur aufgelöst und der Farbstoff mit 250 Teilen Kochsalz gefällt. Dieser, ein dunkelbraunes Pulver mit Metallglanz, löst sich in Wasser mit blauer Farbe und wird aus der Lösung durch Salzsäure gefällt; chromierte Fasern färbt er rein blau. — 18,2 Teile des im I. Beispiel als Ausgangsmaterial verwendeten Gallocyaninfarbstoffs, 30 Teile 2:2'-benzidindisulfosaures Natron und 110 Teile Wasser werden 10 Stunden lang bei Wasserbadtemperatur umgerührt; nach dieser Zeit wird unter Zusatz von 10 Teilen Soda mit 2000 Teilen Wasser verdünnt und der Farbstoff aus der heiß abfiltrierten Lösung mit 250 Teilen Kochsalz gefällt; der abgeschiedene Farbstoff wird abfiltriert, gepreßt und getrocknet. Er ist ein dunkelbraunes, schwach metallglänzendes Pulver, das sich in Wasser mit blauer Farbe auflöst, die durch Natronlauge in Violett und durch Salzsäurezusatz in Rotbraun umschlägt. Chromierte Fasern färbt er blau.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 175 628) werden die bei dieser Kondensation entstehenden Leukobasen entweder als solche abgeschieden und nach Oxydation von neuem mit den genannten Sulfosäuren konden-

siert oder es wird die Bildung der ersteren durch Zusatz geeigneter Oxydationsmittel bei der Kondensation verhindert, zum Zweck, die Ausbeute an Farbstoffen zu erhöhen. — 17,5 Teile des Farbstoffes aus Nitrosodimethylanilin und Gallussäuremethylester, 16 Teile Natriumsulfanilat (89proz.) und 150 Teile Wasser werden bei 60 bis 75° so lange umgerührt, bis eine Probe des Reaktionsproduktes sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe auflöst, was gewöhnlich nach 3 bis 5 Stunden geschieht; bei einer Temperatur von 50° werden 300 Teile Wasser und 10 Teile 30proz. Salzsäure zugegeben, man filtriert warm ab, wäscht mit etwas warmer sehr verdünnter (ungefähr 1proz.) Salzsäure und preßt. Das Filtrat enthält die Leukobase des verwendeten Farbstoffes, welche mittels Kochsalz gefällt und durch Oxydation in den ursprünglichen Farbstoff wieder übergeführt und darnach zur weiteren Kondensation verwendet werden kann. Das Kondensationsprodukt wird wird in 700 bis 800 Teilen Wasser unter Zusatz von Soda aufgelöst und aus der Lösung mit Kochsalz gefällt.

Verfahren zur Darstellung von grün bis blau färbenden Farbstoffen der Farbwerke vorm. Durand, Huguenin & Cp. (D. R. P. Nr. 171 459) besteht darin, daß die Einwirkungsprodukte des Formaldehyds auf Gallocyaninfarbstoffe bez. die durch Behandlung derselben mit Wasser (event. in Gegenwart von Säuren bei Temperaturen von 100 bis 200°) entstehenden Produkte mit sauren, neutralen oder basischen Reduktionsmitteln behandelt werden. — 1 Teil eines der durch Einwirkung von Formaldehyd auf Gallocyanine erhältlichen Farbstoffe wird in 30 Teilen Warmwasser wenigstens teilweise gelöst und hierauf (unter gutem Umrühren) allmählich und abwechselnd $^1/_2$ Teil Zinkpulver und $1^1/_2$ Teile Salzsäure von 21° Bé. zugesetzt, man steigert die Temperatur allmählich auf 100°, filtriert und fällt nachher den Farbstoff mit Kochsalz aus. — Oder 1 Teil eines der durch Einwirkung von Formaldehyd auf Gallocyanine erhältlichen Farbstoffe wird in 20 Teilen lauem Wasser wenigstens teilweise aufgelöst und hierauf (unter gutem Rühren) $1^1/_4$ bis $1^1/_2$ Teile eines Hydrosulfits, das einem Natriumhydrosulfitgehalt von 25 Proz. entspricht, zugesetzt. Sobald die Reduktion vollendet, d. h. wenn das Reaktionsgemisch ganz hellgelb geworden ist, wird ein Salzsäureüberschuß zugesetzt, bei 100° erhitzt, filtriert und der Farbstoff mit Kochsalz ausgefällt.

Verfahren zur Herstellung von neuen, wasserlöslichen Salzen von Farbbasen der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 172 465) besteht darin, daß man eine wasserunlösliche höhere Fettsäure, eine Farbbase und ein Alkali oder alkalisch reagierendes Salz (Soda, Borax, phosphorsaures Natron) oder Alkalisalz einer wasserunlöslichen höheren Fettsäure miteinander in Reaktion bringt dadurch, daß man a) die wasserunlöslichen Verbindungen aus den höheren Fettsäuren und Farbbasen mit Alkalien oder alkalisch wirkenden Salzen oder Alkalisalzen höherer Fettsäuren, b) Farbbasen mit einem Überschuß von neutralen oder alkalischen Alkalisalzen

höherer Fettsäuren, c) Salze von Farbbasen mit überschüssigen Alkalisalzen höherer Fettsäuren behandelt, d) die drei genannten Komponenten gleichzeitig in Reaktion bringt. — Es werden z. B. 100 Teile Ölsäure und 30 Teile Benzylviolettbase bei Wasserbadtemperatur zur Vereinigung gebracht. Zu der entstandenen wasserunlöslichen Farbverbindung werden 20 Teile Natronlauge 40° Bé. zugefügt und einige Zeit gut verrührt. — 100 Teile Natriumricinoleat und 30 Teile Benzylviolettbase werden bei Wasserbadtemperatur vereinigt. — 100 Teile Natriumricinoleat und 10 Teile Viktoriagrün Export werden bei Wasserbadtemperatur aufeinander einwirken gelassen. — 100 Teile Natriumricinsulfoleat, 40 Teile Rhodamin 6 G extra und 10 Teile Natronlauge 40° Bé. werden bei Wasserbadtemperatur aufeinander einwirken gelassen. — In 20 Teilen Ölsäure werden 6 Teile Benzylviolettbase zweckmäßig durch Erwärmen zur Lösung gebracht. Hierauf werden zunächst 100 Teile Buchdruckfirnis und alsdann 4 Teile Kalilauge spez. Gewicht 1,36 gleichmäßig eingerührt, was ebenfalls unter Erwärmen erfolgen kann.

Verfahren zur Herstellung von Farbfolien, bei welchem die Farbmasse auf ein mit Stearin, Wachs, Fett o. dgl. getränktes Papierband aufgetragen wird, der Genthiner Kartonpapierfabrik (D. R. P. Nr. 171 999), ist dadurch gekennzeichnet, daß das Papierband mit dem Farbanstrich nach Trocknung des letzteren dergestalt über eine scharfkantige Schiene geführt wird, daß sich das Papierband über die letztere biegt und von der Farbschicht löst.

Brasilin und Hämatoxylin untersuchten J. Herzig und J. Pollak (Ber. deutsch. 1906, 265), — St. v. Kostanecki (das. S. 624) die Synthese des Morins, — R. Möhlau und H. Litter (J. prakt. 1906, 449) die Konstitution des Murexids und der Purpursäure, — M. Nierenstein (Chemzg. 1906, 1101) das Färbevermögen der Gerbstoffe.

Verfahren zur Darstellung einer als Färbemittel und für photographische Zwecke geeigneten chemischen Verbindung des Caramels von T. D. Lichtenstein (D. R. P. Nr. 168 300) ist dadurch gekennzeichnet, daß Caramel mit Natriummetaborat oder einem anderen geeigneten Borat gelöst oder in geschmolzenem Zustande gemischt und das Gemisch erhitzt wird.

Verfahren zur Darstellung von grünen und blauen Farbkörpern von O. Wichardt (D. R. P. Nr. 167 122) ist dadurch gekennzeichnet, daß man molybdänsaures Ammon auf Schlempe, Melasse oder Rübensäfte unter Erwärmen zur Einwirkung bringt, alsdann Säure zusetzt und die Ausfällung der Farbkörper event. durch Zusatz von Alkohol vervollständigt. — Es werden auf 10 Teile Melasse und auf 20 Teile Schlempe oder Rübensaft 1 Teil molybdänsaures Ammon verwendet. Mit Schwefelsäure bis zur eben sauren Reaktion versetzt, werden hellgrüne Farbkörper gefällt, bei weiterem Zusatz blaugrüne bis hellblaue und bei einem Zusatz von 1 Teil Schwefelsäure auf

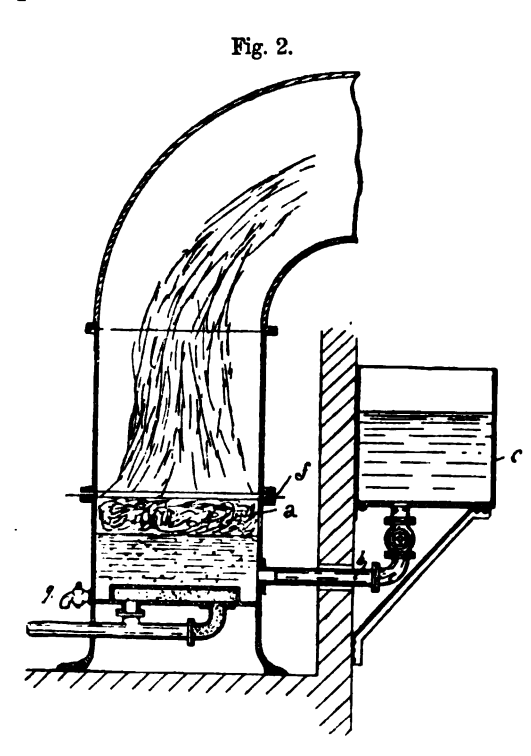
20 Teile der Mischung tiefblaue. Ist der gewollte Farbenton erreicht, so hört man mit dem Säurezusatz auf und die gänzliche Ausfällung der in der heißen sauren Flüssigkeit etwas löslichen Farbkörper geschieht dann durch Zusatz von Alkohol, mit welchem die Farbkörper auch ausgewaschen werden. Die Zusammensetzung der Farbkörper ist ungefähr folgende:

1. Melasse 10 Teile, molybdänsaures Ammon 1 Teil.

	Hellgrün:	Grünblau:
Stickstoff	2,96 Proz.	3,00 Proz.
Organische Substanz .	30,11 „	31,24 „
Asche	66,91 „	65,64 „
	Hellblau:	Dunkelblau:
Stickstoff	3,02 Proz.	3,90 Proz.
Organische Substanz .	30,00 „	29,06 „
Asche	66,32 „	66,82 „

Verfahren zur Herstellung von Ruß aus Teer und anderen kohlenstoffhaltigen Substanzen durch Verbrennung der gasförmigen Destillate mit oberhalb der Destillationsmaterialien erfolgender Zufuhr von Verbrennungsluft von O. Wegelin (D. R. P. Nr. 179179) ist dadurch gekennzeichnet, daß unter Fortfall einer besonderen Wärmequelle die strahlende Hitze des oberhalb des Flüssigkeitsspiegels verbrennenden Gas- und Luftgemisches nutzbar gemacht und die Destillationsflüssigkeit durch Einblasen eines unter Spannung stehenden, gegebenenfalls angewärmten Gases, wie Kohlensäure, oder von Wasserdampf oder aber durch ein Rührwerk in fortdauernde Unruhe und Umwälzung behufs Verhinderung einer oberflächlichen Schlacken- und Koksbildung versetzt wird. Entweder kann dies, wie Fig. 2 zeigt, dadurch erreicht werden, daß man die im Destillationsbehälter *a* befindlichen Teermassen u. s. w., welche durch Zufluß aus dem Reservoir *c* der Rohrleitung *b* immer wieder

Fig. 2.



ersetzt werden, durch Hindurchtreiben irgend eines unter Spannung stehenden und nicht notwendigerweise angewärmten Gases, wie etwa Kohlensäure, oder auch durch Wasserdampf in fortwährende Unruhe und Umwälzung versetzt; oder man baut in bekannter Art in den Destillationsbehälter *a* eine geeignete Rührvorrichtung ein, welche, durch motorische Kräfte angetrieben, ebenfalls im stande ist, eine fortwährende Unruhe in den Destillationsmassen zu erzeugen und aufrecht zu erhalten. Die sich aus den letzteren entwickelnden gasförmigen Kohlenwasserstoffe entweichen nun nach oben und verbrennen im Augenblicke ihrer Vermischung mit der an der Öffnung *f* eintretenden Verbrennungsluft oberhalb des Flüssigkeitsspiegels unter Abscheidung von Ruß, wobei die nach unten ausgestrahlte Hitze der Verbrennungsflamme völlig genügt, um die Teermassen u. s. w. zu erwärmen, so daß die Destillation bis zum Ende aufrecht erhalten werden kann. Die Rückstände werden von Zeit zu Zeit bei *g* entnommen.

Verfahren, solche pulverförmigen Substanzen organischer oder anorganischer Natur, die vom Wasser schwer benetzt werden, leicht benetzbar zu machen, der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 167423), ist dadurch gekennzeichnet, daß die betreffende Substanz vor dem Benetzen mit Seifenpulver auf das innigste vermischt wird. — Indigo rein in Teig wird mit 1 Proz. Seife vom Trockengewicht des Farbstoffes eingetrocknet und fein gemahlen. Das Pulver netzt sich beim Übergießen mit kochendem Wasser fast augenblicklich. Reduktionsmittel, wie Glukose und Natronlauge oder Hydrosulfite, lösen es rasch auf. Indigo rein in Pulver netzt sich dagegen sehr langsam und wird deshalb auch nur langsam von Reduktionsmitteln angegriffen.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 167424) wird zur Erzielung einer innigeren Vermischung der betreffenden Substanz mit der Seife diese nicht als solche verwendet, sondern erst im Laufe des Verfahrens erzeugt. Es wird z. B. das trockene, pulverförmige Material unter Zusatz trockener Soda fein gemahlen und dann mit der entsprechenden Menge von flüssiger Ölsäure nochmals vermahlen; auf diese Weise ist es möglich, selbst bei Verarbeitung sehr großer Mengen die für den Erfolg des Verfahrens notwendige sehr innige Vermischung von Seifenteilchen mit dem Pulver zu erzielen.

II. Gruppe.

Kohlenhydrate, Nahrungsmittel.

Stärke, Verzuckerung.

Kartoffelanbauversuche von C. v. Eckenbrecher (Z. Spirit. 1906, Ergänzh.) ergaben im J. 1905 auf 25 Gütern im Durchschnitt folgende Erträge:

Sorte	Stärkegehalt Proz.	Knollenertrag hk auf 1 ha	Stärkeertrag hk auf 1 ha	Reifezeit
Sas	18,3	269	49,3	msp.
Bohun	18,8	263	49,3	sp.
Brocken	19,6	240	47,6	msp.
Weiße Königin	17,0	277	47,0	msp.
Gryf	20,2	226	45,6	msp.
Irene	17,6	256	45,3	msp.
Abdul Hamid	18,4	235	43,5	sp.
Richters Imperator	16,9	256	43,3	msp.
Wid	18,8	226	42,2	msp.
Sophie	17,0	245	41,8	ssp.
Montana	17,8	230	40,8	sp.
Gelbfleischige Speisekartoffel	15,1	267	40,3	msp.

Die Widerstandsfähigkeit verschiedener Kartoffelsorten gegen Fäulnisbakterien bespricht W. Henneberg (Z. Spirit. 1906, 52).

Der Stärkegehalt rauhschaliger Kartoffeln ist nach R. Krzymowski (J. Landw. 1906, 1) höher als der glattschalige, weil sie besser ausgereift sind.

Verfahren zur Entfernung des Fruchtwassers aus Kartoffelreibsel zur Stärkegewinnung von R. Goldschmidt (D. R. P. Nr. 166 778) ist dadurch gekennzeichnet, daß das Reibsel in Siebzentrifugen geschleudert wird. — Die gewaschenen Kartoffeln werden in üblicher Weise ohne oder mit Wasserzusatz möglichst fein gerieben, das Reibsel wird mit Mineralsäure (schwefliger Säure) oder Alkalien (Natronlauge) behandelt und in einer mit entsprechenden

Einlagen versehenen Siebzentrifuge so geschleudert, daß im abgehenden Fruchtwasser keine Stärke mehr enthalten ist. Die gelochte Trommel ist mit einem Messingdrahtgeflecht, auf welches sich ein fein gelochtes Kupfersiebblech anlegt, versehen. Die Einlage besteht aus leichtem, jedoch entsprechend dichten Filtertuch, welches faltenfrei an das feingelochte Kupfersieb gespannt wird. Dadurch werden die sämtlichen Stärkekörner aus ihren Zellwänden herausgeschleudert und so weit von den Schalen getrennt, daß aus dem in der Zentrifuge verbleibenden Schleudergut (bei geschälten Kartoffeln im wesentlichen aus Stärke und Faserstoffen bestehend, bei ungeschälten Kartoffeln auch noch Schalen enthaltend und je nach Bedarf von den letzten Fruchtsaftresten durch Nachdrücken mit Wasser befreit) die Gewinnung von reiner Stärke durch weitere Behandlung des Schleudergutes (Trocknen, Mahlen und Sichten) in einer einfachen Art möglich ist. Das stärkefreie Fruchtwasser findet in der Spiritusfabrikation als Maischwasser, in der Wirtschaft als Futter oder Düngemittel seine Verwertung. Die beim Schälen der Kartoffeln zurückbleibenden Schalen werden mit dem beim Trockensieben verbleibenden Pülperückstand als Futter verwendet.

Schleudereinrichtung für die Stärkefabrikation von F. Kaehl (D. R. P. Nr. 169 365).

Zur Gewinnung von Stärke wird nach Jean & Cp. (Franz. P. Nr. 350 370) Reismehl mit dem gleichen Gewicht einer 2proz. Phosphorsäurelösung ungefähr 1 Stunde lang innig vermischt, der erhaltene Teig dann mit etwa der vierfachen Menge Wasser verdünnt. Dadurch wird der Kleber gelöst, während die Stärke unlöslich zurückbleibt. Sie wird so lange gewaschen, bis die letzte Spur Säure verschwunden ist, dann an der Luft und schließlich bei niedriger Temperatur getrocknet. Die Kleberlösung wird zunächst durch Absetzenlassen von Stärketeilchen befreit und mit Kalkmilch zur Abstumpfung der Phosphorsäure versetzt. Der entstehende Niederschlag besteht aus Tricalciumphosphat und Kleber. — Mais wird vorher entfettet, dann ebenso behandelt.

Zur Herstellung löslicher Stärke wird nach H. Kindscher (D. R. P. Nr. 168 980) Rohstärke bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung von überschüssigem Chlorgas ausgesetzt. Das Chlorgas wird zu der in geeigneten Gefäßen, z. B. Holzfässern, befindlichen Rohstärke geleitet, bis ein Überschuß an Chlorgas vorhanden ist. Man läßt die Masse dann einige Tage, z. B. 8 Tage, stehen. Das Ende der Einwirkung wird durch die Prüfung von Proben hinsichtlich ihrer Löslichkeit in heißem Wasser erkannt. Ist die so behandelte Stärke löslich, so wird sie zunächst durch Liegen an der Luft oder durch künstlichen Luftstrom gelüftet und kann dann, nach Neutralisierung der Säure durch Zusatz fester oder Anwendung gasförmiger Neutralisationsmittel, wie z. B. durch Einbringen pulverförmiger weißer calcinierter Soda oder Einleiten von Ammoniakgas, direkt in den Handel gebracht werden für die Verwendung in solchen Industrien, wo ein geringer Salzgehalt der

Ware nicht störend, sondern sogar erwünscht ist. Für Verwendung in Industrien, bei welchen eine Säure- und Salzfreiheit der Ware erforderlich ist, wird das Produkt mit kaltem Wasser, dem vorteilhaft Neutralisationsmittel zugesetzt werden, in Rührbottichen bis auf den richtigen Reinheitsgrad ausgewaschen, dann zentrifugiert und hierauf auf den in der Stärkefabrikation üblichen Trockenapparaten bis auf den handelsüblichen Wassergehalt getrocknet.

Zur Herstellung einer beim Zusatz von Wasser quellenden und kleisterförmig werdenden Stärke wird nach J. Kantorowicz (D. R. P. Nr. 166 259) Stärke beliebiger Art in der konzentrierten Lösung eines Natron- oder Kalisalzes, mit welcher Stärke keinen Kleister bildet, mit Ätzkali- oder Natronlauge behandelt.

Zur Vergrößerung des Umfanges und der Porosität von Getreidekörnern, Stärke und stärkehaltigen Materialien durch Aufblähen unter Erhitzung werden nach A. P. Anderson (D. R. P. Nr. 168 494) die Körner u. s. w. in lufttrockenem Zustande unter Druck bez. Druckbildung bis über den normalen Siedepunkt des Wassers bez. der in den Stärketeilchen enthaltenen Flüssigkeit erhitzt, darauf wird der Druck schnell aufgehoben oder gemindert.

Zum Befeuchten von Dextrin wird nach W. H. Uhland (D. R. P. Nr. 175 624) das Dextrin in einem mit treppenförmigen Ansätzen versehenen Schacht als dünnes, zickzackförmiges Band von entgegenströmender feuchter Luft durchzogen.

Die sauren Eigenschaften der Stärke untersuchte E. Demoully (C. r. 142, 933). Darnach zeigt Stärke alle Eigenschaften einer schwachen Säure, vergleichbar der Kohlensäure, und sie nähert sich in diesem Verhalten den anderen Kohlenhydraten; wie diese geht sie mit den Metallhydraten durch Wasser zersetzbare Verbindungen ein und kann kleine Mengen von Neutralsalzen verschlucken.

Zur Herstellung löslicher Stärke mischt man nach J. Haake (Österr. P. 1903 Nr. 26 366) 100 k Stärke mit 6 k Chlorkalk innig. Die gewöhnliche Stärke enthält etwa 20 Proz. Wasser; das Chlor verbindet sich mit dem im Wasser enthaltenen Wasserstoff zu Chlorwasserstoff und der freiwerdende Sauerstoff bewirkt im Entstehungszustande die Oxydation der Stärketeilchen. Die Wirkung kann man durch Zusatz von Natriumbicarbonat noch steigern; zu 100 k Stärke nimmt man 7 k Chlorkalk und 1 k Natriumbicarbonat. Werden diese Stoffe innig gemischt, so verbindet sich das freiwerdende Chlor mit dem Wasserstoff des in der Stärke gebundenen Wassers, das dadurch zersetzt wird.

Zur Herstellung von in kaltem Wasser quellbarer Stärke wird von der Arabol Manufacturing Cp. (Franz. P. Nr. 305 161) gepulverte, trockene Handelsstärke mit einer geeigneten Menge eines flüssigen ölartigen und in Wasser unlöslichen Kohlenwasserstoffs oder eines Derivates eines solchen gemischt, die Mischung mit Ätzalkali versetzt und der Kohlenwasserstoff durch Abdampfen verjagt.

Als zweckmäßig hat sich die Benutzung von Tetrachlorkohlenstoff mit oder ohne Zusatz von Paraffinöl (spez. Gew. 0,865) erwiesen. Man erhält so eine alkalihaltige quellbare Stärke. Zur Gewinnung einer neutralen quellbaren Stärke setzt man der Mischung vor dem Abdestillieren des Kohlenwasserstoffs und ungefähr 1 Stunde nach dem Zusatz des Alkalis eine entsprechende Menge Säure, z. B. Essigsäure, Citronensäure, Weinsäure, Oxalsäure o. dgl. zu.

Die Verflüssigung des Kleisters von Kartoffelstärke und Getreidestärke in Gegenwart von Phosphaten untersuchte A. Boidin (C. r. 143, 511). — J. Wolff und A. Fernbach (Ann. Brasser. 1906, 361) zeigen, daß die Viscosität von Stärkekleister durch Basen erhöht wird.

Die Stärke und ihre diastatische Verzuckerung untersuchten L. Maquenne und E. Roux (Ann. Phys. 9, 179; C. r. 142, 59). Dieselben bezeichnen als Amylosen alle Glieder der Körpergattung, welche durch Jod gebläut werden, sich in Kali oder überhitztem Wasser lösen und in Zucker übergehen, ohne einen Rest von Dextrin zu hinterlassen. Die weniger kondensierten bilden die verschiedenen löslichen Stärkearten; die höheren Glieder lösen sich im reinen Zustande nur unter Druck bei 150 bis 155°, bilden aber mit den ersteren eutektische, in siedendem Wasser völlig lösliche Mischungen. Die Überführung einer Amylose in ihre höheren, weniger löslichen Homologen scheint außerhalb der lebenden Zelle unmöglich. Bei der nämlichen Temperatur kann die Amylose zwei verschiedene Formen annehmen, eine lösliche, welche ohne weiteres in Zucker verwandelt werden kann und durch Jod gefärbt wird, und eine feste, welche dem Malz widersteht und durch Jod nicht gebläut wird. Neben der Amylose enthält die natürliche Stärke 15 bis 20 Proz. eines schleimigen Stoffes, Amylopektin. Es bläht sich im kochenden Wasser und in Alkalien auf, ohne sich zu lösen, ist durch Diastase nur sehr langsam in Zucker überzuführen und scheint durch Jod nicht gebläut zu werden. — Weitere Untersuchungen von Maquenne (Bull. chim.; W. Brauer. 1906, 645) führten zu folgenden Ergebnissen: Der Stärkekleister besteht im wesentlichen aus einer vollkommenen Lösung der Amylose, verdickt durch einen unlöslichen Schleim, dem man den Namen Amylopektin gegeben hat. Die im Kleister gelöste Amylose ist identisch mit der Amylocellulose älterer Forscher; sie setzt sich zusammen aus einem komplexen Gemenge, dessen verschiedene Stufen sich durch ihre mehr oder weniger große Löslichkeit in Wasser, kochendem oder überhitztem, unterscheiden. Die löslichen Stärken sind Abarten von Amylosen, die hauptsächlich die unteren Stufen der Reihe in sich begreifen. Die Amylose macht zum wenigsten $^1/_5$ der Gesamtstärke aus; in allen ihren Kondensationszuständen ist sie in alkalischen Flüssigkeiten löslich. Sie liefert niemals Kleister, sie läßt sich nur von Diastase verzuckern, wenn sie vorher gelöst worden ist, sie liefert endlich mit Jod eine intensivere Blaufärbung als die Gesamtstärke, deren sämtliche mikroskopische Eigenschaften sie

besitzt. — Das Amylopektin ist ein gelatinöser Körper, unlöslich sowohl in Wasser, als auch in Kalilauge, verflüssigt sich schnell mit Diastase und scheint sich mit Jod nicht zu färben. Der Kleister erleidet leicht Rückbildung, d. h. er geht leicht in den unlöslichen Zustand zurück, durch den das rohe Stärkekorn ausgezeichnet ist. Die Rückbildung rührt her von einer Ausfällung der Amylose, die der frische Kleister in Lösung enthält; man kann die Amylose vom gebildeten Koagulum trennen durch Diastase, die nur das Amylopektin löst. — Die Wirksamkeit des Malzauszuges wächst auf dem Wege der Selbstreizung oder einer künstlichen Reizung, d. h. durch Ruhe bei Gegenwart eines Antiseptikums oder durch beschränkten Zusatz einer starken Säure. Die günstigste Reaktion, die die Amylose am schnellsten aus dem Kleister verschwinden läßt und den Höchstbetrag an Maltose liefert, entspricht bei Gegenwart von Helianthin als Indikator einer Alkalinität ungefähr gleich $^3/_8$ derjenigen des reinen in dem Verzuckerungsgemisch enthaltenen Malzauszuges. — Die diastatische Verzuckerung des Stärkekleisters ist nicht begrenzt; sie vollzieht sich in zwei scharf getrennten Phasen, deren eine rasch, deren andere langsam verläuft. Diese beiden Perioden folgen schroff aufeinander, wenn man einen normalen Malzauszug benutzt; sie verlaufen ineinander, wenn man einen natürlich oder künstlich gereizten Malzauszug verwendet. Der Prozeß verläuft so, als ob die erste Periode der Verzuckerung der Amylose durch die gewöhnliche Malzdiastase entspricht und die zweite der Verzuckerung des Amylopektins durch ein besonderes Enzym, das sich bildet während der Reizung des Malzauszuges und zweifellos infolge seiner Proteolyse. — Die Verzuckerung der gereinigten Amylose geht vor sich ohne nachweisliche Bildung von Dextrinen. Diese sekundären Verzuckerungsprodukte des Kleisters scheinen demnach ganz aus der Lösung und unvollständigen Hydrolyse des Amylopektins herzurühren.

Zur Darstellung einer Pentose aus Hemicellulose wird nach C. F. Cross (D. R. P. Nr. 166826) die aus Baumwollsamenhülsen gewonnene Hemicellulose in bekannter Weise der sauren Hydrolyse unterworfen.

Die Kartoffelwage nach von der Heide empfiehlt Goldiner (Z. Spirit. 1906, 473). Dieselbe besteht aus einem Schwimmkörper aus Messing, an welchem unten der zur Aufnahme der Kartoffeln dienende verzinkte Drahtkorb gehängt wird, und welcher oben eine messingne Spindel trägt. Die letztere ist rings um den Stengel mit einer eingravierten Teilung und mit Zahlen versehen, welche direkt die Stärkeprozente angeben.

Die fabrikmäßige Bestimmung der Stärkeausbeute in einer Kartoffelstärkefabrik empfiehlt E. Parow (Z. Spirit. 1906, 51). Es wurden z. B. durch die fabrikmäßige Verarbeitung an Stärke gefunden als:

gewonnene	2808,65 k	feuchte	oder	1404,33 k	wasserfreie
auswaschbare	44,11 „	„	„	22,06 „	„
gebundene	649.00 „	„	„	324,50 „	„
fortgeflossene	29,31 „	„	„	14,66 „	„
Zusammen	3531,07 k	feuchte	oder	1765,55 k	wasserfreie

Nach dem durch die Kartoffelwage bestimmten Stärkegehalt hätten gefunden werden müssen 1851 k wasserfreie Stärke.

Polarimetrische Bestimmung der Stärke. Nach E. Ewers (Z. öffentl. 1905, 407) wird Stärke durch Erhitzen mit Eisessig und verdünnter Salzsäure leicht und völlig gelöst und die mit Ferrocyankalium vom Eiweiß befreite Lösung kann direkt polarisiert werden. In einem blinden Versuch muß ferner in einem Auszug die Menge der sonstigen optisch aktiven Substanzen festgestellt werden.

Stärkenblau durch Osmose und Hydrolyse unter erhöhter Temperatur untersuchte B. Gschwender (Chemzg. 1906. 761) zur Stärkebestimmung in Körnerfrüchten.

Zur Bestimmung von Amylocellulose in Stärke empfiehlt J. Wolff (Ann. appl. 11, 166) Erhitzen der mit Malzauszug behandelten Stärke auf 145°.

Zur Bestimmung der vergärbaren Stoffe in Getreidekörnern werden diese nach Boidin und Levaller (Vortr. intern. Kongr.) in Gegenwart organischer oder mineralischer Säure bei niederem Druck sehr kurze Zeit gekocht. Sobald die Stärke verflüssigt ist, wird der Kleister in einen Ballon verbracht, der mit Watte verschlossen und sterilisiert wird. Nach dem Abkühlen sättigt man die Säure mit steriler Sodalösung ab und impft die neutrale Maische mit einem verzuckernden Schimmelpilz und mit reiner Hefe.

Zur Bestimmung von Traubenzucker versetzt B. Glassmann (Ber. deutsch. 1906, 503) mit alkalischer Quecksilbercyanidlösung. — F. P. Lavalle (Chemzg. 1906, 1301) bespricht die Bestimmung des Traubenzuckers mit stark alkalischer Fehlingscher Lösung.

Die Verwendung von Kartoffelsirup bei der Herstellung von Nahrungsmitteln. (Gutachten des Präsidenten des Kaiserlichen Gesundheitsamtes.)

Nach der Anlage zu dem hohen Erlasse vom 9. Januar d. J. hat der Deutsche Landwirtschaftsrat in seiner 33. Plenarversammlung am 7. Februar 1905 unter anderem beschlossen, es möge Sorge dafür getragen werden, „daß die Fabrikate der Stärkeindustrie in immer umfangreicherer Weise in Deutschland selbst verwendet werden, daß insbesondere bei der Herstellung von Nahrungsmitteln die Verwendung des Kartoffelsirups, wenn sie nicht verheimlicht wird, nicht als eine Fälschung angesehen werde".

Für die Beurteilung dieses Wunsches erscheint es wichtig, sich zunächst die Vorgänge bei der Herstellung des Stärkesirups (Kartoffelsirups) zu vergegenwärtigen. Stärkemehl (in Deutschland wird als solches fast ausschließlich Kartoffelmehl verarbeitet) wird mit stark verdünnter Schwefelsäure (es werden auch andere Säuren, z. B. Salzsäure oder schweflige Säure, verwendet; vgl. Ferd. Fischer, Handbuch der chemischen Technologie, 15. Auflage, 2. Band, S. 254) eine gewisse Zeit lang erhitzt. Die zugesetzte Schwefelsäure wird dann mit

kohlensaurem Kalk neutralisiert, ein Teil des dabei entstehenden Gipses durch Absitzenlassen entfernt und der Saft, nachdem er zu seiner Entfärbung über Knochenkohle filtriert worden ist, bis zur Sirupdicke eingedampft; nötigenfalls wird er zur Entfernung etwa noch ausgeschiedenen Gipses nochmals filtriert. Das so erhaltene Erzeugnis ist meist gelblich gefärbt, von durchsichtiger, zähflüssiger Beschaffenheit und führt den Namen Stärkesirup, Kartoffelsirup oder Capillärsirup (wegen seiner Eigenschaft, sich zu Fäden ausziehen zu lassen); seine Zusammensetzung ist schwankend, im allgemeinen aber die folgende:

15	bis 20 Proz.	Wasser,
35	„ 45 „	Glukose (Stärkezucker, Traubenzucker),
35	„ 45 „	Dextrine (unvergärbare Stoffe),
0,2	„ 0,3 „	Mineralbestandteile.

Der in dem Erzeugnisse enthaltenen Glukose verdankt der Stärkesirup seinen süßen Geschmack; die Süßkraft des Stärkesirups ist indessen nur $^1/_3$ bis $^1/_4$ so groß als die des gewöhnlichen Zuckers (Rohr- oder Rübenzuckers), der Geschmack ist nicht rein süß, sondern süß-fade, an Stärke erinnernd. Die in dem Stärkesirup enthaltenen Dextrine sind nicht als Verunreinigungen aufzufassen, sondern sind Abbauprodukte der Stärke, die zum großen Teil den Wert des Stärkesirups für gewisse Fabrikationszweige bedingen.

Es ist den im Stärkesirup enthaltenen Dextrinen früher eine der Gesundheit nachteilige Wirkung zugeschrieben worden. v. Mering (vgl. D. Vierteljahrsschr. f. öffentl. Gesundheitspflege 1882, 325) und andere haben sich indessen mit dieser Frage eingehender befaßt und sind übereinstimmend auf Grund von Versuchen, die an Tieren und Menschen angestellt wurden, zu dem gegenteiligen Ergebnisse gekommen. Zum mindesten ist eine gesundheitsschädliche Wirkung des Stärkesirups an sich mit Sicherheit nicht nachgewiesen worden.

In einigen Stärkesirupen ist, wie in dem Berichte vom 9. Juli 1902 (Gesch.-Nr. 9486/01) dargelegt worden ist, ein geringer Gehalt an Arsen, der auf die Verwendung unreiner Mineralsäuren zurückzuführen ist, gefunden worden. Diese Mengen sind indessen so gering, daß sie als hygienisch unbedenklich angesehen werden können. Die seit einiger Zeit in größerem Maßstab eingeführte fabrikmäßige Herstellung der Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren wird außerdem voraussichtlich dazu beitragen, daß das Vorkommen von Stärkesirupen selbst mit einem so geringen Arsengehalte mehr und mehr abnimmt. Über die sonstigen im Stärkesirup vielfach enthaltenen Beimengungen, z. B. von schwefliger Säure, die vorwiegend in Amerika für die Herstellung des Maisstärkesirups verwendet wird und auch sonst vielfach zur Entfärbung des Sirups zugesetzt wird, sowie von zurückgebliebener freier Schwefelsäure, lassen sich auf Grund der bisher bekannt gewordenen Mengenverhältnisse Schlüsse hinsichtlich ihrer gesundheitsschädlichen Wirkung nicht ziehen; desgleichen können die in den meisten Sirupen enthaltenen Gipsmengen als für diese Frage belanglos angesehen werden.

Die überwiegende Menge des Stärkesirups wird verwandt: 1. In der Bierbrauerei. 2. Bei der Herstellung von Bonbons. 3. Bei der Herstellung von Fruchtkonserven, insbesondere Fruchtsäften, Marmeladen und ähnlichen Erzeugnissen.

Zu 1. Im Brauereigewerbe wird Stärkesirup als Ersatzstoff für Malz verwendet. Nach § 1 des Gesetzes, betr. die Erhebung der Brausteuer vom 31. Mai 1872 (vgl. Reichsgesetzblatt 1872 S. 153) wird im norddeutschen Brausteuergebiete sowohl von dem zur Bierbereitung dienenden Malz als auch von allen Ersatzstoffen für Malz eine Brausteuer erhoben; unter den in dem obigen Gesetz aufgeführten Ersatzstoffen sind auch genannt: Zucker aller Art (Stärke-, Trauben- u. s. w. Zucker), sowie Zuckerauflösungen und Sirup aller Art.

In Bayern ist es nach Artikel 7 des Gesetzes vom 16. Mai 1868, in neuer Fassung vom 10. Dez. 1889, betr. den Malzaufschlag, verboten, zur Bereitung von Bier statt des Malzes Stoffe irgend welcher Art als Zusatz oder Ersatz zu verwenden. Auch in Württemberg und Baden bestehen besondere gesetzliche Be-

stimmungen (vgl. Artikel 3 des Gesetzes, betr. die Biersteuer vom 4. Juli 1900 bez. Artikel 6 des Gesetzes vom 30. Juni 1896, die Biersteuer betr.), nach denen bei der Bierbereitung statt Malz Stoffe irgend welcher Art nicht verwendet werden dürfen. In diesen Bundesstaaten ist somit die Verwendung von Stärkesirup bei der Bierbereitung ausdrücklich verboten.

Bezüglich der Verwendung von Ersatzstoffen für Malz in den Bundesstaaten, in denen ein solches Verbot nicht erlassen ist, hat das Reichsgericht in dem Urteile vom 4. März 1884 (vgl. Annalen des Reichsgerichts Bd. 9 S. 507) folgendermaßen entschieden: „Die Frage, was die Gesetze gestatten und was daher straffrei sei, kann nicht mehr aus dem Brausteuergesetze vom 31. Mai 1872, sondern nur aus dem Gesetze vom 14. Mai 1879 entschieden werden."

Die Verwendung der Malzersatzstoffe verstößt nun aber keineswegs ohne weiteres gegen das Nahrungsmittelgesetz vom 14. Mai 1879, sondern nur in dem Falle, daß sie zum Zwecke der Täuschung im Handel und Verkehr angewendet werden.

Die „Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genußmitteln sowie Gebrauchsgegenständen für das Deutsche Reich" tragen diesen Verhältnissen Rechnung und besagen über die Ersatzmittel für Malz folgendes: „In solchen Ländern, deren Brausteuergesetzgebung auch andere Rohstoffe zuläßt, können die steueramtlich zulässigen Ersatzmittel für Malz oder Malzextrakt nicht als Fälschungsmittel angesehen werden, sondern sind als erlaubte Ersatzmittel zu bezeichnen, es sei denn, daß sie durch besonderes Gesetz ausgeschlossen sind. Ihre Benutzung ist, sofern nicht die Herkunft oder die Bezeichnung des Bieres ohne weiteres die Verwendung bestimmter Ersatzstoffe erkennen läßt, ausdrücklich anzugeben (zu deklarieren)."

Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß gewisse Interessentenkreise seit langem dahin streben, ein Verbot von Malzersatzstoffen auch im norddeutschen Brausteuergebiete herbeizuführen und daß ein diesbezüglicher Antrag wiederholt an den Reichstag gerichtet worden ist. Auch Prof. Dr. Delbrück, Vorsteher des Instituts für Gärungsgewerbe in Berlin, hat bei der Begründung des in der Versammlung des Deutschen Landwirtschaftsrats gestellten Antrags, welcher schließlich zu dem eingangs erwähnten Beschlusse führte, ausdrücklich hervorgehoben, daß er die Verwendung des Kartoffelsirups in der Bierbrauerei nicht befürworten könne. Vgl. ferner § 1 des dem Reichstag unterm 28. Nov. v. J. vorgelegten Gesetzentwurfs wegen Änderung des Brausteuergesetzes (Reichstagsdrucksache Nr. 10, Anlage 1 Seite 1, 18 bis 21).

Zu 2. Nach Angaben aus Fabrikantenkreisen verdankt der Stärkesirup seinen Wert für die Herstellung der Bonbons den in ihm enthaltenen Dextrinen. Bonbons, die fast ausschließlich aus Zucker bestehen, haben die Neigung, infolge Kristallisierens des Zuckers undurchsichtig zu werden und dadurch an Ansehen zu verlieren. Setzt man ihnen jedoch bei der Herstellung Stärkesirup zu, so soll diese unerwünschte Erscheinung nicht auftreten, da die in dem Sirup enthaltenen Dextrine eine Kristallisation des Zuckers verhindern.

Es soll nicht bestritten werden, daß Stärkesirup eine solche Wirkung ausübt. Ob sich aber die Erscheinung des Kristallisierens nicht auf andere Weise verhindern ließe und ob der Stärkesirup nicht in erster Linie als billiger Ersatzstoff verwendet wird, mag dahingestellt bleiben.

Nach diesseitigem Erachten stehen der Verwendung des Stärkesirups bei den Erzeugnissen der Bonbonindustrie Bedenken nicht entgegen, da Gesundheitsgefährdung dabei nicht in Frage kommt und die gedachte Verwendung sich mit den oben angeführten technischen Rücksichten rechtfertigen läßt. Auch die Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetze vom 27. Mai 1896 in der durch das Gesetz vom 6. Januar 1903 abgeänderten Fassung (Anlage D, § 1 und 3) nehmen auf die Tatsache Rücksicht, daß bei der Herstellung von Bonbons (sowie von verzuckerten und in Zuckerlösung eingemachten Früchten u. s. w.) Stärkezucker vielfach verarbeitet wird und sehen die Vergütung der Zuckersteuer für den verwendeten Zucker selbst dann vor, wenn neben diesem auch Stärkezucker

verwendet wurde. Nach § 3 ist ein solcher Zusatz bei den genannten Waren gestattet.

Zu 3. Über die Verwendung von Stärkesirup bei der Herstellung von Obstdauerwaren, insbesondere Fruchtsäften, Marmeladen und ähnlichen Erzeugnissen sind Anzeichen vorhanden, die erkennen lassen, daß auf diesem Gebiet ein großer Mißbrauch getrieben wird.

Unter Fruchtsirupen versteht man allgemein die in der Kälte mit Zucker versetzten oder mit Zucker bis zu einem gewissen Grade eingekochten vergorenen oder unvergorenen Säfte aus zerquetschten Früchten. Aus den im Gesundheitsamt eingegangenen Berichten der öffentlichen Anstalten zur technischen Untersuchung von Nahrungsmitteln u. s. w., sowie aus zahlreichen gerichtlichen Verhandlungen geht hervor, daß die Verfälschung von Fruchtsirupen — hauptsächlich kommt Himbeersirup in Betracht — durch Zusatz von Stärkesirup einen großen Umfang angenommen hat. Der Stärkesirup ist zur Verfälschung von Fruchtsäften deswegen geeignet, weil er, abgesehen von seinem niedrigen Preise im Vergleiche mit dem des Rübenzuckers, den Fruchtsirup infolge seiner zähflüssigen Beschaffenheit vollwertiger erscheinen läßt. Darüber, daß der Zusatz selbst geringerer Mengen Stärkesirup eine Verschlechterung der Ware herbeiführt und geeignet ist, den Käufer über die wahre Beschaffenheit des Sirups zu täuschen, besteht unter der überwiegenden Mehrheit der chemischen Sachverständigen kein Zweifel. Denn es wird der bei einem regelrecht hergestellten Fruchtsirup verwendete Zucker durch einen Stoff ersetzt, der zum großen Teil aus Dextrin und Wasser besteht, die für den Fruchtsirup minderwertig sind. Auch die obengenannten „Vereinbarungen" halten einen solchen Zusatz für unstatthaft (vgl. Heft II, S. 108). Die Gerichte haben diesen Standpunkt in vielen Fällen gleichfalls eingenommen; sie haben mehrfach entschieden, daß objektiv eine Verfälschung der Fruchtsirupe vorliegt, falls diesen statt des erwarteten Zuckers ein anderer Stoff zugesetzt wird, der den Sirup gehaltreicher erscheinen läßt, in Wirklichkeit aber eine Verschlechterung herbeiführt. Neuerdings hat auch der Verband Deutscher Fruchtsaftpresser, um unlauteren Bestrebungen einzelner Gewerbetreibenden wirksamer als bisher entgegentreten zu können, Grundsätze für die Reinheit der Fruchtsirupe aufgestellt. Nach diesen Grundsätzen (vgl. Deutsches Nahrungsmittelbuch, herausgegeben vom Bunde deutscher Nahrungsmittelfabrikanten und -Händler, 1905, S. 116) ist der Zusatz von Stärkesirup zu Fruchtsaft als unzulässig anzusehen, da bei der Herstellung von Fruchtsirupen nicht jene technischen Gründe vorhanden sind, welche bei der Herstellung anderer Fruchtpräparate die Verwendung von Stärkesirup rechtfertigen (vgl. Anmerkung 13, S. 121 des Nahrungsmittelbuches). Es bleibt indessen abzuwarten, ob diese Maßnahme dazu beitragen wird, daß derartige Verfälschungen in Zukunft abnehmen.

Weniger klar wie bei den Fruchtsirupen liegen die Verhältnisse bei der Fabrikation der Marmeladen und ähnlicher Erzeugnisse. Wie von den Fabrikanten und verschiedenen chemischen Sachverständigen hervorgehoben wird, soll die Verwendung gewisser Mengen Stärkesirup (bis etwa 10 Proz.) aus technischen Gründen bei der Bereitung der genannten Erzeugnisse geboten sein, insofern, als der Stärkesirup infolge seines Gehaltes an Dextrinen das Auskristallisieren des Zuckers, sowie das Festwerden dieser Waren verhindere und damit zu ihrer Verbesserung beitrage. In den Erzeugnissen der englischen Jam- und Marmeladen-Industrie, die als vorzüglich bekannt sind, ist vielfach ein solcher Zusatz nachgewiesen worden, wobei allerdings zu bemerken ist, daß in England nicht Kartoffelstärkesirup, sondern meist Maisstärkesirup verwendet wird. P. Degener, der sich in England über die Fabrikation unterrichtet hat und seine Erfahrungen in der Abhandlung „Zur Frage der Jam- und Marmeladen-Industrie sowie des Zuckerverbrauchs in England" (Heft 44 der Arbeiten der deutschen Landwirtschaftsgesellschaft) niedergelegt hat, bestätigt (Seite 10) die Angaben, daß den englischen Marmeladen vielfach etwa 10 Proz. Stärkesirup zugesetzt wird, er hält aber den Kartoffelstärkesirup für nicht gleichwertig dem Maisstärkesirup.

Die Gepflogenheit, Marmeladen und ähnliche Erzeugnisse unter Verwendung von größeren Mengen als 10 Proz. Stärkesirup herzustellen, ist, wie die zahlreichen Beanstandungen seitens der Nahrungsmittel-Untersuchungsämter, sowie eine Reihe von Gerichtsverhandlungen erkennen lassen, weit verbreitet. Degener sagt (Seite 13 und 14 a. a. O.) darüber folgendes:

Die Mehrzahl der etwa 50 Betriebe in Deutschland, die sich mit der Industrie der Jams befassen, „bringt eine Ware auf den Markt, die zwar wohlschmeckend ist, aber keineswegs dem Ausdruck — Obstmus — entspricht. Diese Ware wird aus Obstrestern aller Art bereitet, denen man häufig noch Himbeer- oder Johannisbeerkerne zusetzt, die man zum großen Teil aus Nordamerika, Kalifornien, in mehr oder weniger getrocknetem Zustande bezieht. Meistens sind es Äpfelrester von der Dörrobst- oder Obstweinbereitung, denen man im verkochten Zustand etwas Fruchtsaft zusetzt (10 bis 20 Proz.), um schließlich mit 60 bis 70 Proz. Capillärsirup aufzufüllen“. Nach den im Gesundheitsamte vorhandenen Unterlagen gehören derartige Erzeugnisse keineswegs zu den Seltenheiten. Einen bemerkenswerten Beitrag über den Umfang der Verwendung des Stärkesirups in der Gelee-, Marmeladen- und Krautindustrie liefern auch die in der „Konservenzeitung“ (Braunschweig) erstatteten Berichte über die Geschäftslage dieser Industrie. In einem Bericht aus dem Rheinlande vom April 1903 (S. 154) heißt es: „Demgegenüber betrachte man die Preisentwickelung für die Rohprodukte. Amerikanische Äpfelabfälle steigen unter dem Einfluß des amerikanischen Ringes rapid ..... Sirup steigt anscheinend ins ungemessene ..... Der einzige Artikel, der oft dazu benutzt wurde, Gelee billig zu machen, das Agar-Agar, geht selbst 10 Markweise in die Höhe . . .“.

Der Preis des Zuckers und der frischen Früchte wird gar nicht erwähnt. Als Rohprodukte werden vielmehr die „amerikanischen Äpfelabfälle“, d. h. die bei der amerikanischen Ringäpfelerzeugung übrigbleibenden Kerngehäuse und Äpfelschalen und dergleichen, „Sirup“, d. h. Kartoffelsirup und Agar-Agar aufgezählt. Dieser Stoff liefert eine Gallerte und ist als ein Verdickungsmittel anzusehen.

Wenn auch bezüglich der Frage, ob ein Zusatz von Stärkesirup in einer Menge bis zu 10 Proz. die Marmeladen und ähnliche Erzeugnisse verbessern und daher ohne Kennzeichnung zulässig sei, die Meinungen der sachverständigen Chemiker auseinandergehen, so ist man sich doch allgemein darüber einig, daß wesentlich größere Zusätze eine stoffliche Verschlechterung der Ware bewirken, da die wertvolleren Fruchtbestandteile zu sehr zurückgedrängt werden. Dieser Ansicht hat sich eine Reihe von Gerichten in ihren Urteilen angeschlossen (vgl. Entscheidungen des Landgerichts Hagen vom 23. März 1898, des Landgerichts Altona vom 16. Sept. 1899, des Landgerichts Stettin vom 4. Febr. 1902; Beilage zu den „Veröffentlichungen des Kaiserlichen Gesundheitsamts“, Auszüge aus den gerichtlichen Entscheidungen u. s. w. Bd. V, S. 255, 262 und Bd. VI, S. 255. Vgl. ferner Entscheidungen des Reichsgerichts in Strafsachen, Urteil vom 13. Juli 1893, Bd. 24, S. 240, vom 3. Jan. 1898, Bd. 30, S. 393). Wie aus den gerichtlichen Verhandlungen und den Berichten der amtlichen Nahrungsmittel-Untersuchungsanstalten zu ersehen ist, pflegen die Hersteller solcher mit Stärkesirup versetzter Erzeugnisse, um einer Bestrafung zu entgehen, zwar Deklarationen anzubringen, diese jedoch so zu fassen, daß nur Sachverständige ersehen können, daß es sich um Waren von ungewöhnlicher Beschaffenheit handelt. Die Bezeichnungen sind derart gewählt oder so versteckt angebracht, daß der Käufer über die wahre Beschaffenheit des Erzeugnisses tatsächlich getäuscht wird.

Einstweilen ist eine Besserung dieser Verhältnisse in der Industrie der Marmeladen und ähnlicher Erzeugnisse nicht zu erwarten, da ein großer Teil der beteiligten Firmen anscheinend bemüht ist, die mit Stärkesirup versetzten Erzeugnisse als regelrecht hinzustellen und ihren Verkauf ohne weitere Kennzeichnung als handelsüblich zu erklären. Nach dem vom Bunde deutscher Nahrungsmittelfabrikanten und -Händler herausgegebenen „Deutschen Nahrungsmittelbuche“ Seite 115 ist ein Zusatz von Stärkesirup zu Obstdauerwaren (Pasten, Gelees, Mar-

meladen, Jams, Obstmus und Kompotts) in unbeschränkter Menge ohne Deklaration als erlaubt anzusehen.

So lange indessen die Nahrungsmittelchemiker auf dem — auch vom Gesundheitsamte geteilten — Standpunkte stehen, daß größere Zusätze von Stärkesirup zu Marmeladen und ähnlichen Erzeugnissen eine Verschlechterung der Ware bewirken, ist es nach diesseitigem Erachten erforderlich, daß solche Zusätze nicht nur gekennzeichnet werden, sondern daß auch ihre Menge angegeben wird. Ferner muß dies in einer Weise geschehen, daß der Käufer wirklich erfährt, daß er eine von der üblichen und erwarteten Beschaffenheit abweichende Ware erhält. Daneben muß der Zusatz auch in dem Preise der Ware einen angemessenen Ausdruck finden. Nur unter diesen Voraussetzungen würde der Zusatz des Stärkesirups bei der Herstellung von Obstdauerwaren nicht als eine Zuwiderhandlung gegen das Nahrungsmittelgesetz betrachtet werden können.

Wenngleich somit im allgemeinen gesundheitliche Bedenken gegen die Verwendung des Stärkesirups nach den bisherigen Erfahrungen nicht vorliegen, so kann doch seine umfangreichere Verwendung bei der Herstellung von Nahrungsmitteln nicht befürwortet werden und zwar sowohl mit Rücksicht auf die oben gekennzeichnete Minderwertigkeit der Waren, als auch aus dem Grunde, weil ein vermehrter Verbrauch des Stärkesirups zu Nahrungszwecken voraussichtlich eine Einschränkung des Verbrauchs an Rübenzucker, der sich als Nahrungsmittel unstreitig bewährt hat, zur Folge haben würde. Für die Beurteilung des Stärkesirups ist auch die Tatsache bemerkenswert, daß er trotz seines verhältnismäßig niedrigen Preises in den Haushaltungen im allgemeinen keinen Eingang gefunden hat und als Ersatzmittel für Zucker dort nicht verwendet wird.

Berlin, den 11. April 1906.

gez. Bumm.

An
den Herrn Staatssekretär des Innern.

Statistik. Gewinnung von Stärkezucker im deutschen Zollgebiet im Betriebsjahre 1905/1906 (Mengen in hk):

Staaten und Verwaltungsbezirke	Zahl der im Betrieb gewesenen Stärkezuckerfabriken	Menge der zu Stärkezucker verarbeiteten Stärke: In der Fabrik erzeugte Stärke, nasse	Menge der zu Stärkezucker verarbeiteten Stärke: In der Fabrik erzeugte Stärke, trockene	Menge der zu Stärkezucker verarbeiteten Stärke: Angekaufte Stärke, nasse	Menge der zu Stärkezucker verarbeiteten Stärke: Angekaufte Stärke, trockene	Menge des gewonnenen Stärkezuckers: Stärkezucker in fester Form	Menge des gewonnenen Stärkezuckers: Stärkezuckersirup	Menge des gewonnenen Stärkezuckers: Zuckerfarbe
Prov. Brandenburg . .	9	241 975	—	318 532	6 510	69 562	258 578	32 0[illegible]
„ Pommern . . .	2	18 618	552	77 239	—	8 201	51 624	[illegible]
„ Posen	5	242 636	1 464	—	—	6 319	137 527	3 3[illegible]
„ Schlesien . . .	3	48 058	450	17 809	520	460	40 410	—
„ Sachsen . . .	4	12 402	—	75 847	4 419	848	51 234	6 7[illegible]
Zusammen Preußen	23	563 689	2 466	489 427	11 449	84 890	539 373	42 [illegible]
Hessen u. Elsaß-Lothr.	2	689	—	3 610	5 504	4 667	3 425	—
Mecklenburg	2	55 301	—	25 665	—	2 161	39 950	—
Zusammen 1905/1906	27	619 979	2 466	518 702	16 953	91 718	582 748	42 [illegible]
Dagegen 1904/1905	26	263 142	4 538	343 977	33 886	52 999	324 340	34 [illegible]

Stärkezuckergewinnung in Österreich (in hk):

	1903/04	1902/03
a) Stärkezucker (Krümel-, Trauben- und Kartoffelzucker)		
in flüssigem Zustande	67 896	107 883
in festem Zustande	5 837	8 350
b) Malzzucker (Maltose)	1 271	6 510
c) Zuckercouleur (Caramel)	1 922	2 096

Die Stärkezuckergewinnung betrug in Frankreich:

im Betriebsjahre	1905/06 . . .	232 578 hk
„ „	1904/05 . . .	221 356 „
„ „	1903/04 . . .	243 666 „
„ „	1902/03 . . .	284 547 „
„ „	1901/02 . . .	279 073 „

Rübenzucker.

Rübenbau. Die chemische Zusammensetzung des Samens der Zuckerrübe bestimmten F. Strohmer und O. Fallada (Österr. Zucker. 1906, 12). Darnach hat die sandfreie Trockensubstanz des Rübensamens nachstehende Zusammensetzung:

Nucleine	3,16 Proz.	
Eiweiß	17,25 „	
Amide	5,76 „	
Glyceride	17,82 „	
Phytosterin	0,96 „	
Lecithin	0,46 „	
Stärke	19,58 „	
Pentosen	3,03 „	
Stickstofffreie Extraktivstoffe	24,70 „	
Rohfaser	1,90 „	
Oxalsäure	0,39 „	
Asche	4,99 „	mit 2,70 Phosphorsäure, 1,09 Kali, 0,23 Kalk

J. Stoklasa (Österr. Zucker. 1906, 159) macht Bemerkungen dazu.

Das spez. Gewicht als selektives Merkmal der Mutterrüben bespricht H. Plahn (Centr. Zucker. 1906, 591 u. 912).

Bildung und Aufspeicherung der Saccharose in der Zuckerrübenwurzel bespricht F. Strohmer (Z. Zucker. 1906, 809); er hebt die Schädlichkeit des Abblattens hervor. (Vgl. Österr. Zucker. 1906, 748.)

Bildung der Raffinose in den Rüben. Nach A. Herzfeld (Z. Zucker. 1906, 751) ist es wahrscheinlich, daß die Bildung der Raffinose hauptsächlich als Folgeerscheinung von Perioden niederer Wachstumstemperaturen auftritt, weil, wie ja auch das erwähnte Ausschlagen der Bäume und Sträucher im Frühjahr zeigt, gewisse Holz und Pektin verzuckernde Enzyme nach Ruheperioden der Pflanze bei verhältnismäßig niederen Temperaturen äußerst wirksam sind.

Raffinose in Zuckerrüben. Nach Pellet (Sucr. ind. 67, 548) enthalten die Rüben höchstens Spuren von Raffinose.

Stengelbildung bei Schoßrüben und die Wanderung des Zuckers in der Rübe besprechen F. Strohmer und H. Briem (Österr. Zucker. 1906, 23).

Wirkung des Lichtes auf die Entwickelung der Zuckerrübe. Nach S. Strakosch (Österr. Zucker. 1906, 1) kann die Zuckerrübe in ausschließlich diffusem Tageslichte, genügende Stärke desselben vorausgesetzt, zur normalen Entwickelung gebracht werden. Nichtsdestoweniger wird durch das direkte Sonnenlicht eine Förderung bewirkt, welche sich vor allem in einer Substanzvermehrung äußert, u. zw. viel stärker bei der Wurzel als bei den Blättern. Das Fehlen der direkten Besonnung hat eine namhafte Steigerung der Nichtzuckerstoffe im Rübensafte zur Folge, sowie eine Verringerung des prozentuellen Zuckergehaltes.

Den Nährstoffverbrauch bei Mutterrüben und Setzlingen bestimmten K. Andrlik, V. Stanek und J. Urban (Z. Böhmen 30, 165; 31, 149).

Zur Erzielung zuckerreicher Rüben ist nach H. Briem (Centr. Zucker. 1906, 976) auch das Wetter von Einfluß.

Starke Düngung mit Natronsalpeter gibt nach J. Urban (Z. Böhmen 30, 397) zuckerarme Rüben.

Die Düngung der Zuckerrüben mit schwefelsaurem Ammonium ist nach Hollrung (Z. Zucker. 1906, 404) weniger vorteilhaft als die mit Salpeter (vgl. D. Zucker. 1906, 345).

Stickstoffkalk für Zuckerrüben. Nach Versuchen von F. Strohmer (Österr. Zucker. 1906, 663) ist der Stickstoffkalk wohl ein für den Zuckerrübenbau brauchbares Düngemittel, dessen richtige Verwendungsweise jedoch noch durch weitere Versuche zu erforschen ist und dessen allgemeine Einführung in die Kultur der Zuckerrübe hauptsächlich von den Gestehungskosten dieses neuen Stickstoffdüngers gegenüber jenen der bis jetzt verwendeten Stickstoffdünger abhängig sein wird.

Stickstoffverluste im Boden beim Düngen mit Salpeter bespricht J. Stoklasa (Z. Böhmen 30, 223; 31, 67), desgl. die Assimilation des Stickstoffes durch Azotobacter und Radiobacter (Z. Zucker. 1906, 815), — Hollrung (das. S. 789) die Steigerung der Rübenernte durch Anwendung von Reizmitteln.

Die Vertilgung der Nematoden durch Behandlung des Bodens mit Schwefelkohlenstoff untersuchten H. Wilfarth, H. Römer und G. Wimmer (Z. Zucker. 1906, 1). — Die Schneckenarten, welche die Zuckerrübe beschädigen, beschreibt H. Uzel (Z. Böhmen 30, 521).

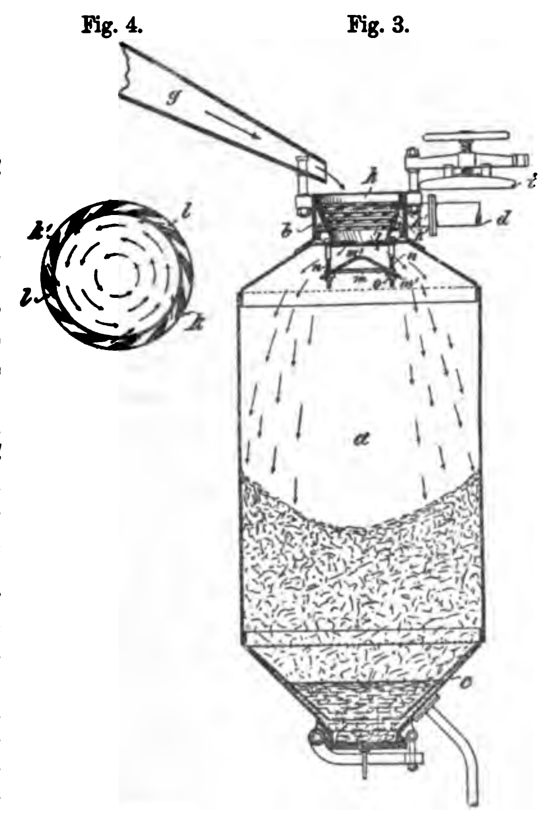
Krankheiten der Zuckerrüben bespricht A. Stift (Österr. Zucker. 1906, 28) und H. Uzel (Z. Böhmen 31, 217).

Die wichtigsten Rübenkrankheiten und deren Bekämpfung bespricht L. Kühle (D. Zucker. 1906, 1602), — J. Trzebinski (Centr. Zucker. 15, 175) den Wurzelbrand der Rüben.

Saftgewinnung. Rübenwäsche mit eingebauten Querwänden von H. Dantine (D. R. P. Nr. 172 210). — Schlammablaßventil an Rübenwäschen der Bromberger Maschinenbauanstalt (D. R. P. Nr. 175 759).

Rübenschnitzelmaschinen von H. Hillebrand (D. R. P. Nr. 166 626 u. 176 174), — H. Schulze (D. R. P. Nr. 166 514), — Putsch & Cp. (D. R. P. Nr. 170 120), — J. Schulte (D. R. P. Nr. 172 068), — W. Wiehle (D. R. P. Nr. 173 279), — J. Fogelberg (D. R. P. Nr. 175 109).

Füllvorrichtung für Diffuseure von A. Neumann und W. Raabe (D. R. P. Nr. 170 296). In den durch den Deckel *i* (Fig. 3 u. 4) schließbaren Hals *b* des Diffuseurs *a* ist ein Trichter *k* eingehängt, der von übereinanderliegenden Reihen tangential verlaufender Öffnungen *l* durchbrochen ist, wobei die Öffnungen benachbarter Reihen zueinander versetzt sind. Die durch Rohr *d* unter Druck in den Hals *b* einströmende heiße Flüssigkeit (Wasser, Saft) oder Dampf wird durch die Öffnungen *l* in eine Anzahl von reihenweise zueinander versetzten Strahlen zerlegt, welche in tangentialer Richtung in den Trichter *k* gelangen, auf den aus der Rinne *g* einfallenden Schnitzelstrom eine zerteilende Wirkung ausüben und zugleich einen niederziehenden Strudel bilden, in welchem Schnitzel und Flüssigkeit durcheinander wirbeln, so daß die Schnitzel einzeln in oftmaliger Wiederholung allseitig von der Flüssig-



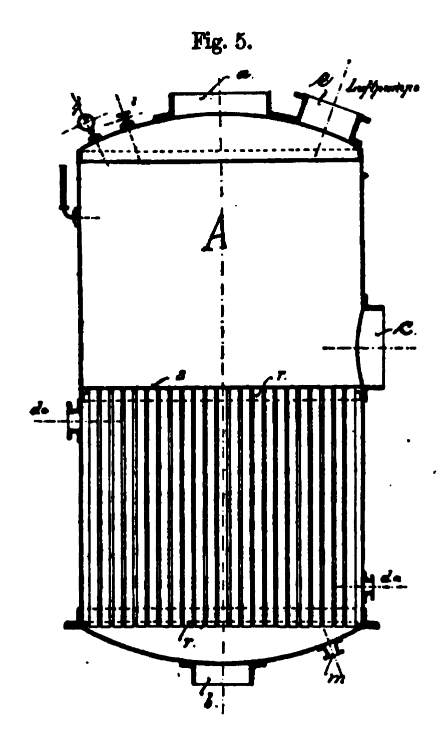
keit bespült werden. Indem ferner der Diffuseur sich mit Brüden füllt, wird er als Brüdenraum wirksam, und es unterliegen die behandelten Schnitzel während ihres Niederfallens im Diffuseur auch einer Nachwärmung. Der Trichter wird aus einzelnen Ringen k_1 zusammengesetzt, von denen einer in Fig. 4 in einem wagrechten Schnitt gezeigt ist. Die tangentialen Öffnungen können in abwechselnden Ringen auch entgegengesetzt gerichtet werden. Statt tangential können die Öffnungen l auch, obschon weniger wirksam, radial gestellt werden. — Unterhalb des Einschwemmtrichters wird ferner eine Prellplatte m angeordnet. Diese hat die Wirkung, daß die einfallenden Schnitzel nach dem Umfange des Diffuseurs abgelenkt werden und dadurch die Bildung eines Aufschüttkegels von Schnitzeln verhindert wird, welcher bei der üblichen Einrichtung des Diffuseurs bekanntlich dazu zwingt, während des Einfüllens von Zeit zu Zeit mit Holzknüppeln zu stopfen, damit der Diffuseur voll wird. Die Prellplatte veranlaßt die Bildung einer ringförmigen Böschung, welche durch beständiges Abstürzen die Höhlung in der Mitte nachfüllt. Um das Ausheben der Prellplatte leicht zu machen, besteht sie aus einem durch Schrauben n gehaltenen und durch Drehen der ihn stützenden Muttern o in seiner Höhenlage verstellbaren Ring m^1 und einer lose auf diesen gesetzten, unter Umständen durchbrochenen stumpfkonischen Platte m^2.

Einschwemmkegel für Diffuseure. Nach A. Neumann und W. Raabe (D. R. P. Nr. 172 293) baut man in den Diffuseur unterhalb seiner Einfüllöffnung einen Hohlkörper von schlanker Kegelform ein, der in regelmäßigen Abständen von peripherisch verlaufenden oder Ringschlitzen durchbrochen ist, und in welchen von unten heiße Flüssigkeit gepreßt wird. Indem diese aus dem Hohlkegel durch die peripherischen Spalten in den obersten Teil des Diffuseurs strömt, erfüllt sie diesen Teil mit einer Anzahl übereinander liegender, sich beständig erneuernder Wasserschleier, deren Teilchen mit energischer Bewegung nach der Diffuseurwandung hin streben und die in die Schleier einfallenden Schnitzel unter gründlicher Durchwärmung nach der Wandung drängen.

Verfahren zur Gewinnung von Zuckerrohsaft aus frischen oder getrockneten Rüben- oder Zuckerrohrschnitzeln, Rüben- oder Zuckerrohrscheiben oder Häcksel oder Brei aus Rüben oder Zuckerrohr unter Anwendung der Luftverdünnung von H. Müller (D. R. P. Nr. 168 634) ist gekennzeichnet durch die Benutzung eines Auslaugegefäßes, welches nach Art der Robertschen Verdampfer unten einen stehenden, von Dampf umspielten Heizrohrkörper besitzt, dessen für die Erwärmung der Auslaugeflüssigkeit bestimmte Rohre durch ein Sieb abgedeckt sind, während die Auslaugung im oberen Teile des Gefäßes vorgenommen wird. Als Auslaugeflüssigkeit wird Wasser, verdünnter Rohsaft o. dgl. benutzt. Es wird in bekannter Weise im luftverdünnten Raum und zweckmäßig bei einer Temperatur von 60 bis 70° gearbeitet. Der untern Teil des Auslaugegefäßes A (Fig. 5)

bildet den Heizraum und enthält nach Art der bekannten Robertschen Verdampfer mehrere Röhren, die von Dampf umspielt werden. Bei *d e* ist der Dampfeintritt, bei *d a* tritt das Kondenswasser aus und bei *b* befindet sich ein Mannloch. Die zur Auslaugung erforderliche Flüssigkeit, Wasser u. s. w. tritt bei *m* ein und kreist in den Rohren. Um zu verhüten, daß Schnitzel in die Rohre gelangen, ist ein Sieb *s* auf dem Rohrboden angebracht. *c* ist das Entleerungsmannloch für die Schnitzel o. dgl. und *a* dasjenige zum Füllen des Gefäßes mit den Schnitzeln o. dgl., *e* ist das Brüdenabzugsrohr, das mit der Luftpumpe oder mit dem Kondensator in Verbindung steht, *h* ein Manometer, *f* ein Thermometer und *i* ein Lufthahn. Nach Beendigung der Auslaugung wird der gesamte Inhalt des Gefäßes den gebräuchlichen Preßvorrichtungen (Schnitzelpresse o. dgl.) zugeführt und dort in bekannter Weise der Saft, soweit er nicht bereits von den Schnitzeln o. dgl. abgelaufen ist, von den Rückständen getrennt. Der erhaltene Saft wird in üblicher Art weiter verarbeitet.

Fig. 5.



Zur Anwärmung der Diffusionsbatterie durchfließt nach O. Köhler (D. R. P. Nr. 171 197) der zum Einmaischen verwendete Saft mehr als zwei der zur Diffusionsbatterie gehörigen Kalorisatoren hintereinander, ehe er in bekannter Weise von unten nach oben auf die frischen Schnitzel gelangt, nach erfolgter Einmaischung wird in der Einmaischrichtung nach dem Meßgefäß weiter gedrückt, zwecks Erzielung und Erhaltung einer möglichst hohen Temperatur gleich im ersten Diffuseur.

Das Verfahren zur stetigen Diffusion von Rübenschnitzeln oder Bagasse von H. Steckhahn (D. R. P. Nr. 170 307) ist dadurch gekennzeichnet, daß der aus einem bestimmten Diffuseur der Batterie fortgedrückte Saft in zwei Teile, welche gleichzeitig fortgeleitet werden, geteilt wird, so daß der eine von ihnen nach den Meßgefäßen oder der Saturation abgezogen, der andere zum Einmaischen des frisch mit Schnitzeln gefüllten Diffuseurs benutzt wird. —

Um diese Arbeitsweise zu ermöglichen, muß man der bisher allgemein gebräuchlichen Diffusionsbatterie zwei Safttouren geben, wobei die eine Safttour nur zum Einmaischen und die andere Safttour nur zum Fortschicken des abzuziehenden Saftes dient, oder man nimmt, wie bisher, nur eine Safttour und schaltet so viel entsprechende Absperrungen ein, daß dadurch die eine Safttour fortlaufend in zwei Abteilungen geteilt werden kann, von denen die eine Abteilung nur zum Einmaischen und die andere Abteilung nur zum Fortschicken benutzt wird. Die Querschnitte der Saftrohrleitungen müssen so gehalten werden, daß sie mit der Druckleitung der Batterie im richtigen Verhältnis stehen, so dass also der Abfluß der Batterie nicht größer ist als der Zulauf, d. h. daß die Druckverhältnisse in der Batterie beim gleichzeitigen Einmaischen und Fortschicken normal bleiben. Die Gefäße, nach welchen der Saft abgezogen werden soll, sind so aufzustellen, daß das Einmaischen und Abziehen unter ziemlich gleichen oder noch besser unter gleichen Druckverhältnissen stattfinden kann. Durch diese stetige Diffusionsarbeit wird die zur Einmaischung zur Verfügung stehende Zeit, welche bisher eine verhältnismäßig kurze war und daher verschiedene Übelstände hervorrief, entsprechend verlängert. Ist die Einmaischzeit nur sehr kurz, so muß der Saft mit einer großen Stromgeschwindigkeit in den Diffuseur eintreten, um diesen während der zur Verfügung stehenden Zeit anfüllen zu können. Das heftige Einströmen des Saftes bewirkte, daß die Schnitzel gehoben wurden und daß sich die schon lange als Übelstand empfundenen und als solcher vielfach erörterten Kanäle bildeten, welche bekanntlich stets eine ungleichmäßige Auslaugung herbeiführten.

Diffusionsverfahren, bei welchem der in den mit frischen Schnitzeln beschickte Diffuseur geleitete Saft mittels einer Pumpe zu einem Kreislaufe aus diesem Diffuseur nach einem Zwischengefäß und aus diesem in denselben Diffuseur zurück gezwungen wird, von L. Naudet (D. R. P. Nr. 162 526), ist dadurch gekennzeichnet, daß der aus dem mit frischen Schnitzeln beschickten, forcierten Diffuseur abgezogene Saft zum Teil in den nächstfolgenden Diffuseur zum Anmaischen der in diesem befindlichen frischen Schnitzel, zum Teil in das Zwischengefäß geleitet und in bekannter Weise mit dem darin befindlichen Saft gemischt wird, während der in den Diffuseur zurückzuführende Saft dem Zwischengefäß durch die Pumpe entnommen und von dieser durch einen Kalorisator hindurch nach dem Diffuseur gedrückt wird, zum Zweck, unter ständigem Ausgleich in der Safttemperatur, der Batteriegeschwindigkeit und der Saftdichtigkeit ein vorteilhaftes Anmaischen der frischen Schnitzel zu erzielen und eine Verringerung der Umlaufgeschwindigkeit des forcierten Saftes zu verhindern.

Vorrichtung zur selbsttätigen Heizdampfzuführung für periodisch arbeitende Flüssigkeitsanwärmeapparate von Schneider & Helmecke (D. R. P. Nr. 169 076) ist gekennzeichnet durch die Anordnung eines ein Druckmittel aufnehmenden und mit einem Kolben oder einer Membran o. dgl. versehenen Hilfscylinders, dessen Steuerhahn

unter Einfluß eines Schwimmers steht und ein Öffnen des Dampfventiles verursacht, zum Zwecke, auch bei verhältnismäßig geringen Niveauunterschieden der anzuwärmenden Flüssigkeit das volle Öffnen des Ventiles und seine sichere Wirkung zu gewährleisten.

Preßverfahren zur Gewinnung reiner konzentrierter Rübenrohsäfte und wasserarmer, zuckerhaltiger Preßrückstände von C. Steffen (D. R. P. Nr. 165 795) ist dadurch gekennzeichnet, daß frische Schnitzel, zwecks plötzlicher Anwärmung, auf eine Temperatur von 60 bis 100°, mit so großen Mengen von mehr als 60° heißem, nach dem Diffusionsverfahren gewonnenen Rübensaft zusammengebracht werden, daß die in dem Diffusionssaft vorhandene Gesamtwärme ausreicht, um die Schnitzel sofort auf die angestrebte Temperatur zu bringen, worauf die Schnitzel ohne weiteres der Auspressung unterworfen werden. Es wurde festgestellt, daß sog. Diffusionsrohsäfte, wie sie nach dem bekannten Diffusionsverfahren in Rübenzuckerfabriken gewonnen werden, in stark erhitztem Zustande über entsprechende Mengen geschnitzelter frischer Rüben geführt, eine nennenswerte Aufbesserung in ihrer Reinheit erhalten. Gleichzeitig liefern die so behandelten frischen Rübenschnitte, wenn sie nachher einem Preßverfahren im Sinne des Hauptpatentes unterworfen werden, Preßrückstände, welche durch erhebliche Mengen aus dem Diffusionssafte stammender Nichtzucker bereichert wurden, während die aus den Schnitzeln gewonnenen Preßsäfte keine Verschlechterung erleiden. (Vgl. S. 242.)

Gewinnung von Zucker aus getrockneten Pflanzen. Nach E. Lallemant (Österr. P. 1904 Nr. 23 498) kommen die zuckerhaltigen und getrockneten Pflanzen, welche zu einem groben Pulver verarbeitet werden, in einem Extraktionsapparat mit Alkohol von 90° in Berührung, und zwar bei der größtmöglichen Temperatur, bei welcher jedoch ein Kochen des Gemenges nicht auftreten kann (etwa 75°). Der über die getrockneten Rüben und Pflanzen geleitete Alkohol sättigt sich mit Zucker bis etwa 5 Proz. und wird hierauf aus dem Apparat mittels einer geeigneten Pumpe in einen Wärmeaustauschapparat geführt, in welchem er abgekühlt wird. In einem Kühlgefäße wird der Alkohol dann auf etwa 0° abgekühlt, wobei der Zucker auskristallisiert und der Alkohol nur noch eine sehr geringe Menge von Zucker (etwa 0,7 Proz. enthält. Der abgekühlte Alkohol von etwa 0,7 Proz. Zuckergehalt wird hierauf in den Wärmeaustauschapparat zurückgeleitet, in welchem er wieder erwärmt wird, um abermals mit den eben behandelten zuckerhaltigen Pflanzen in Berührung gebracht zu werden. Der Alkohol wird nun in diesem Kreislaufe so lange geleitet, bis der Zucker aus den Pflanzen vollständig extrahiert ist.

Vorrichtung zur Regelung der Saftdichte in Auslaugeapparaten, insbesondere der Zuckerindustrie, von H. Schwarz (D. R. P. Nr. 169 888), ist gekennzeichnet durch zwei in Saftkästen angeordnete Ventile, von denen das eine die Saftrückleitung, das andere die Saftableitung abschließt und die beide von einem Wagebalken gesteuert

werden, dessen Gewichtsbelastung durch ein in stets gleicher Standhöhe von Saft durchflossenes Meßgefäß derart gebildet wird, daß, je leichter der Saft ist, desto mehr das Saftrückleitungsventil geöffnet und das Saftableitungsventil geschlossen wird und umgekehrt.

Das Wägen des Diffusionssaftes bespricht K. Cerny (Z. Böhmen 31, 6).

Die Rückführung der Diffusionsabwässer in die Diffusion und die Wiedergewinnung des in ihnen enthaltenen Zuckers untersuchte H. Claassen (Z. Zucker. 1906, 260). Wenn man die Abwässer mit Nutzen in die Diffusionsbatterie zurückführen will, so muß man die sämtlichen Abwässer zurücknehmen. Wird nur ein Teil zurückgeführt, so erhöht sich in dem weglaufenden Teil der Gehalt an Zucker und Trockensubstanz derart, daß deren Mengen, auf Rüben berechnet, ebenso hoch werden als bei der üblichen Arbeitsweise. — Bei der Diffusionsarbeit mit Rückführung sämtlicher Abwässer kann man innerhalb der praktischen Grenzen das Verhältnis zwischen den im Diffusionssaft und den in den Preßlingen (oder den Trockenschnitzeln) zu gewinnenden Zuckermengen beliebig verändern. — Bei gleichbleibenden Arbeitsbedingungen erhält man mit der Rückführung der Abwässer in die Diffusion ganz gleichmäßige Ergebnisse; sprungweise Veränderungen des Zuckergehalts der Preßlinge oder im Laufe der Arbeit immer mehr zunehmender Gehalt derselben an Zucker treten bei sorgfältiger Überwachung ebenso wenig auf, wie bei der üblichen Arbeitsweise. — Um so viel Zucker, wie bei der üblichen Diffusionsarbeit im Diffusionssaft zu gewinnen, muß die Zahl der Diffuseure und der Saftabzug ebenso groß sein, wie bisher. Die Reinheit des Diffusionssaftes ist dann bei Rückführung der Abwässer etwas höher als bei der gewöhnlichen Arbeitsweise. Menge und Zuckergehalt der Trockenschnitzel können jederzeit durch Verringerung des Saftabzuges und Verkürzung der Batterie erhöht werden. — Die Rückführung der Abwässer, nach ihrem Zuckergehalt getrennt, scheint ohne merklichen Einfluß auf die Auslaugung zu sein; es tritt dabei aber der Übelstand auf, daß die Abwässer längere Zeit außerhalb der Batterie bleiben. — Bei geeigneten Einrichtungen für die Rückführung der Abwässer und Einhaltung der vorgeschriebenen Temperaturen können schädliche Veränderungen in den Säften und Abwässern nicht eintreten. Störungen im Diffusionsbetrieb infolge schlechter Rüben oder Unachtsamkeit der Arbeiter können bei Rückführung der Abwässer leicht behoben werden, und das pekuniäre Ergebnis wird dadurch viel weniger geschädigt, als bei der üblichen Arbeitsweise.

Die Saftgewinnung aus Rüben besprach H. Claassen (Z. Zucker. 1906, 805) auf dem internationalen Kongreß. Er empfiehlt die Rückführung der Diffusionsabwässer.

Wiederverwendung der Zuckerfabrikabwässer im Betriebe. Nach Pfeiffer (D. Zucker. 1906, 441) können die Abwässer gemischt werden, wo Gewinnung größerer Mengen Futter in Frage steht, sie sind aber zu trennen, wo Wiedergewinnung ihres Zucker-

gehaltes und kontinuierliche Beseitigung allen Abwassers angestrebt wird; man muß also sich nach den Umständen und besonders nach den Futterpreisen richten und entsprechend arbeiten. (Vgl. Z. Zucker. 1906, 216). — Claassen (Centr. Zucker. 16, 710 u. 808) macht Bemerkungen dazu.

Wiederverwendung der Diffusionsabwässer. H. Claassen (Centr. Zucker. 16, 1275) zeigt, daß das Patent von H. Pellet (Sucr. ind. 1906, 64 u. 173) zur Reinigung dieser Abwässer mit Kalk nicht neu ist, da es bereits i. J. 1875 von Crahé angewendet wurde. Er glaubt, daß die Rückführung der gereinigten Abwässer gegenüber der Verwendung der nicht mit Kalk behandelten keine Vorteile hat, wohl aber mehrere Nachteile, nämlich die Einrichtung und den Betrieb einer neuen Station in der Fabrik und die Ausfällung größerer Mengen leicht löslicher Nährstoffe, die bei der Verwendung ungereinigter Wässer zum größten Teile in den Preßlingen verbleiben. Will jemand aber aus Furcht vor Einwirkung von Bakterien die Abwässer vor der Rückführung in die Diffusion durch Scheidung und Saturation sterilisieren, so kann er dieses Verfahren als ein längst bekanntes jederzeit anwenden.

Wiederverwendung der Schnitzelpreßwässer. Zscheye (D. Zucker. 1906, 1481) empfiehlt das Verfahren von Pfeiffer. Dieser führt die gut entpülpten und entsandeten Preßwässer und Diffusionsabfallwässer möglichst heiß in die Batterie als Diffusionsbetriebswasser ein, in der Reihenfolge, daß das Preßwasser vor dem Diffusionsabfallwasser in die Batterie gedrückt wird, daß also der Diffuseur, der ausgepackt werden soll, Diffusionsabfallwasser enthält. Das zuckerhaltige Preßwasser bleibt daher in der Batterie, während das Diffusionsabfallwasser mit dem Entleeren des letzten Diffuseurs wieder aus dem Betriebe ausgeschaltet wird und neue Verwendung findet. Reicht das Preßwasser zur Bedienung des Diffuseurs, sei es Einmaischen oder Fortdrücken, nicht aus, so wird das fehlende Wasser durch Diffusionsabfallwasser ersetzt, reicht dieses dann zur weiteren Arbeit nicht aus, so wird reines Wasser hinzugefügt.

Die Wiederbenutzung der Diffusions- und Preßwässer empfiehlt auch Heicke (Z. Zucker. 1906, 213 u. 425) nach dem Verfahren von Pfeiffer.

Die Verwendung der Schnitzelpreß- und Diffusionswasser bespricht Emmrich (Z. Zucker. 1906, 740). Gestattet es die Wasserführung des Vorfluters, daß Abwässer demselben zur Selbstreinigung zugeführt werden können, so ist die Reinigung auf mechanisches Absitzenlassen und Zurückhalten suspendierter organischer Schwebestoffe zu beschränken; gestattet es aber die Wasserführung des Vorfluters nicht, so sind die Abwässer möglichst getrennt im Turnus zu verwenden und die intensive Reinigung auf die Diffusions- und Preßwässer zu beschränken. Die suspendierten organischen Stoffe sind aus allen Abwässern durch geeignete Fangvorrichtungen zu entfernen. —

Ferner ist die Reinigung der Abwässer nur durch ein modern ausgebildetes Verfahren, welches auf richtig geleiteter Gärung, Rieselei oder Bodenfiltration beruht, vorzunehmen, da nur diese Gewähr für befriedigende Resultate bieten. Die künstlichen biologischen Verfahren sind für Zuckerfabrikabwässer nicht zu empfehlen. Ist für Bodenfiltration und Rieselzwecke kein geeignetes Terrain zu beschaffen, so ist als Aushilfe die Rückführung der Diffusions- und Preßwässer nach einem der neueren Verfahren anzuraten. (Vgl. Centr. Zucker. 1906, 1070.)

Die Vorrichtung zur Gewinnung von Zuckersaft aus Zuckerrüben bespricht W. Daude (Z. Zucker. 1906, 319) geschichtlich.

Arbeit in der Diffusionsbatterie. Nach v. d. Oke (D. Zucker. 1906, 2044) hat man bei der bisherigen Diffusion keine unbestimmbaren Verluste, wenn die Batterie so geordnet ist, daß die Größe der Diffuseure im richtigen Verhältnis zu der Verarbeitung steht, wenn der Saftabzug ein genau geregelter ist und wenn ein regelmäßiger, gleichmäßiger Fabrikbetrieb, mithin ein gleichmäßig fließender Saftstrom vorhanden ist.

Unbestimmbare Verluste bei der Diffusion. Versuche von F. Strohmer und R. Salich (Österr. Zucker. 1906, 165) bestätigen, daß die mit den Rüben in die Diffusionsbatterie gelangenden Enzyme und Mikroorganismen bei dem üblichen Diffusionsbetriebe keine Zuckerverluste verursachen können.

Bakterien und zuckerzerstörende Wirkung in der Diffusionsbatterie. Nach Versuchen von E. Neide (Centr. Zucker. 1906, 1098) sind die Zuckerverluste am Ende der Batterie am größten. (Vgl. Z. Zucker. 1906, 734.) Ferner ergab eine Zählung der Keime in Gelatine-Platten bei einer Verdünnung auf $^1/_{100000}$ am Beginn der Betriebswoche folgende Zahlen:

Diffuseur	Temperatur	Proz. Zuckerverlust	Keimzahl für 1 cc Saft
II	54°	10,23	230000
III	56°	10,20	180000
IV	69°	10,96	390000
V	77°	6,42	100000
VI	75°	2,03	660000
VII	73°	2,00	900000
VIII	69°	0,90	1900000
IX	65°	0,45	5530000
X	40°	0,19	8330000

Die Mikroorganismen in der Diffusion untersuchte A. Schöne (Centr. Zucker. 1906, 1197). Es fehlen noch Versuche, um festzustellen, ob durch das Bakterienleben nachweisbare Verluste an Zucker stattfinden.

Steffens Brühverfahren. Nach Scharffenberg (D. Zucker. 1906, 607) fallen (in Teterow) die zu $^4/_5$ mm geschnittenen Rübenscheiben in den Brühtrog, der zu $^2/_3$ aus einem geschlossenen

Cylinder und zu 1/3 aus Siebblechen besteht, die von einem Blechkasten umschlossen sind. In dem Cylinder liegt zur Vorwärtsbewegung der Schnitte ein Transportband. Der durch das Sieb tretende Saft fließt am Ende des Troges einer Zentrifugalpumpe zu, wird durch einen Vorwärmer gedrückt und auf die frischen Schnitte geleitet, aus denen fast momentan ein Ausgleich des in ihnen enthaltenen Saftes mit dem sie umgebenden Rohsaft von 95 bis 100° eintritt. Die Schnitte bleiben etwa 3 Minuten im Brühtrog und werden am Ende des Troges aus dem Saft durch eine aufsteigende Schnecke herausgehoben, die in ihrem oberen Teile eine Vorpresse bildet und ein Preßgut von 20 bis 22 Proz. Trockensubstanz liefert. Diese vorgepreßten Schnitte werden mit verdünntem Sirup von 70 Reinheit bespritzt und den Schnitzelpressen zugeführt. Der abgepreßte Saft läuft der Zentrifugalpumpe zu, geht mit dem Rohsaft durch den Vorwärmer zurück in den Brühtrog. Der Inhalt desselben wird noch durch das zur Verdünnung notwendig zuzusetzende heiße Wasser vermehrt und wird durch einen Überlauf der zur Weiterverarbeitung in der Fabrik fließende Rohsaft abgeführt. Man hält den Rohsaft auf etwa 15° Brix. Die Schnitzel werden den Pressen mit einer Temperatur von 80° zugeführt und enthalten etwa 30 bis 35 Proz. Trockensubstanz mit 10 bis 12 Proz. Zucker, die getrockneten Preßlinge (Zuckerschnitzel) 30 bis 35 Proz. Zucker (vgl. J. 1905, 204). — Die Rentabilitätsberechnung stellt sich folgendermaßen:

1. Diffusionsverfahren:

13,55 Proz.	I. Produkt	× 8,00 Mk.	= 1,084 Mk.	
0,70 „	Nachprodukt	× 6,00 „	= 0,042 „	
1,66 „	Melasse	× 3,00 „	= 0,048 „	
6,0 „	Trockenschnitzel	× 3,80 „	= 0,228 „	
		Bruttogewinn	= 1,403 Mk.	für 1 Ztr. Rübe

2. Brühverfahren:

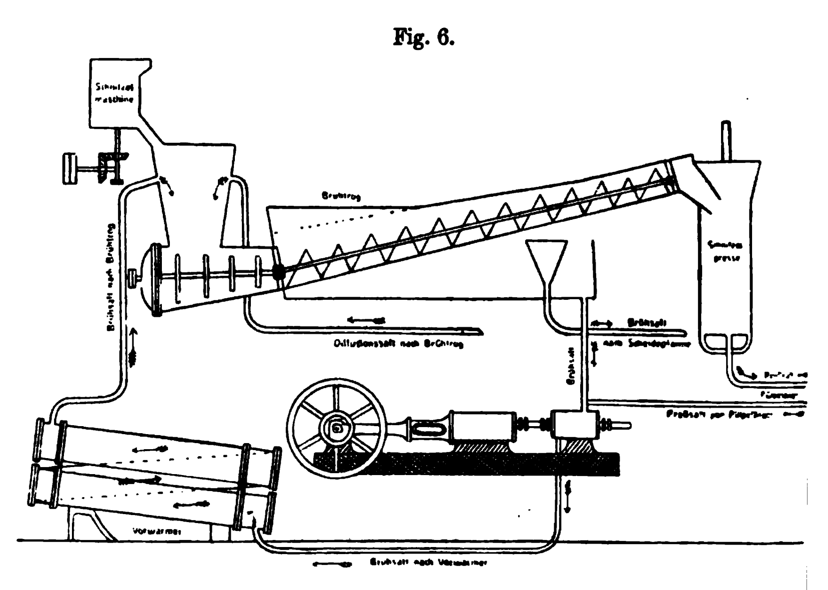
12,00 Proz.	I. Produkt	× 8,00 Mk.	= 0,960 Mk.	
0,35 „	Nachprodukt	× 6,00 „	= 0,021 „	
0,50 „	Melasse	× 3,00 „	= 0,015 „	
11,40 „	Zuckerschnitzel	× 4,80 „	= 0,547 „	
		Bruttogewinn	= 1,543 Mk.	für 1 Ztr. Rübe

Es erübrigt also bei gleichen Unkosten beim Brühverfahren ein Mehrgewinn von 14 Pfg. auf 1 Zentner Rübe. — Die Unkosten werden beim Brühverfahren billiger, denn erstens spart man in der Schnitzeltrocknung reichlich 1/3 der Kohlen, also etwa 1 1/2 Pfg. auf 1 Zentner Rübe, und zweitens läßt sich infolge der geringeren Ausbeute an Saft und Zucker die Verarbeitung leicht um 20 Proz. erhöhen.

Das Steffensche Brühverfahren in der Zuckerfabrik Brühl beschreibt P. Neumann (Centr. Zucker. 1906, 1144). Die in gewöhnlichen Schneidmaschinen mit Flachschnittmessern in 1 bis 2 mm dicke Scheiben (nicht Schnitzel) zerkleinerten Rüben fallen sofort in den darunter stehenden „Brühtrog“. Der Brühtrog (Fig. 6) besteht aus einem geschlossenen Cylinder und daran anschließend aus einem Blechkasten,

den zum großen Teil ein halbrundes Siebblech ausfüllt. In den cylindrischen Teil des Brühtroges kommen die Rübenscheiben sofort mit etwa 100° heißem Rohsaft zusammen und werden so fast momentan auf eine Temperatur von 85 bis 92° gebracht. Aus dem Cylinder werden die Rübenscheiben mittels einer mit Armen versehenen Rührwelle auf das

Fig. 6.



Siebblech des Blechkastens geschoben, um dann weiter durch eine aufsteigende Transportschnecke über das Siebblech hin, durch das der noch anhaftende Saft abläuft, aus dem heißen Saft, mit dem sie nur kurze Zeit (etwa 1 bis 2 Minuten) in Berührung bleiben, durch einen Vorpreßkonus, der auch fehlen kann, nach den Schnitzelpressen beliebiger Konstruktion befördert zu werden. In die Schnitzelpressen gelangen die Rübenscheiben mit einer Temperatur von etwa 85° und verlassen sie mit etwa 80°. Diese heißen Preßlinge, die eine Trockensubstanz von 30 bis 35 Proz. und 10 bis 12 Proz. Zucker haben, werden sofort mittels Schnecken nach den Trockenapparaten geführt, wo sie sich gut trocknen lassen. Das Trockengut ist von schöner, heller Farbe und hat 30 bis 37 Proz. Zucker. Es ist vorteilhaft, die Trocknung möglichst weit durchzuführen, da die Trockenschnitzel dadurch besser sterilisiert und so lange Jahre unverändert haltbar sind, obschon sie dann auf dem Lager einen gewissen Prozentsatz Feuchtigkeit wieder anziehen. — Der in dem Vorpreßkonus, bez. in den Schnitzelpressen abgepreßte, noch etwa 80° heiße Saft wird in Pülpefängern von der Pülpe befreit und mittels Pumpen zusammen mit Brühsaft aus dem Brühtrog, der ständig zur Zirkulation abläuft, durch Vorwärmer gedrückt und weiter zum Einbrühen frischer Rübenscheiben benutzt. In dem Brühtrog selbst ist ein

Überlauftrichter angebracht, durch den beständig der dem verarbeiteten Rübenquantum entsprechende Saft nach der Scheidepfanne abläuft. Diesen Saftablauf regelt man nach seiner Konzentration, die man am besten zwischen 15 und 16° Br. hält, da eine höhere Konzentration event. Schwierigkeiten in der Pressenstation ergibt. Der Kalkzusatz ist bei der höheren Reinheit niedriger als früher bei der Arbeit mit der Diffusion allein. Die Säfte lassen sich gut saturieren; auch bereiten die Schlammpressen keine Schwierigkeiten, obwohl der Schlamm der 1. Saturation nicht ganz so fest wie mit der Diffusionsarbeit allein ist. Das Absüßen der Pressen geht gut und schnell von statten und geschieht am vorteilhaftesten möglichst weit, da die Absüßer zur Verdünnung des Brühsaftes im Brühtrog verwendet werden können, da ohne entsprechende Verdünnung die Konzentration des Brühsaftes zu hoch wäre. Die Säfte lassen sich wegen ihrer hohen Reinheit (etwa 92,5 sch. Quot.) und großen Konzentration (etwa 15 bis 16° Br.) gut eindicken und verkochen. Der Zucker I. Produkt, der eine schöne, gesunde und helle Farbe hat, ist natürlich in der Menge weniger, als der nach dem Diffusionsverfahren gewonnene Zucker, da ja ein großer Teil des Zuckers in den Schnitten verbleibt. Die Gesamtausbeute aber ist größer, ein Punkt, der ja am meisten bei diesen Verfahren bestritten wird. Worauf diese Mehrausbeute beruht, ist heute noch nicht wissenschaftlich erwiesen. — A. Herzfeld (das. S. 1147) bezweifelt die Richtigkeit der Analysen.

Steffens Brühverfahren beschreibt Hansen (Mitt. d. Landw. G. 17, 183); derselbe macht dann folgende Angaben über die in 5 Fabriken erzielten Ausbeuten:

	Altfelde Proz.	Brühl Proz.	Gostyn Proz.	Oschatz Proz.	Teterow Proz.
Zucker in der Rübe:	15,5	14,0	16	—	14,9
A. nach dem Brühverfahren:					
I. Produkt	11,56	10,5	12,6	12,0	10,8
Nachprodukt	0,60	0,5	0,5	0,2	0,7
Melasse	1,7	1,5	0,8	0,3	1,5
Zuckerschnitzel . . .	11,08	11,0	11,3	11,3	11,4
B. nach dem Diffusionsverfahren:					
I. Produkt	13,1	11,3	14,12	13,1	12,2
Nachprodukt	1,0	1,0	1,0	0,7	1,3
Melasse	2,6	3,0	2,0	2,0	2,8
nasse Schnitzel . . .	50,0	—	—	55,0	—
Zuckerschnitzel . . .	—	6,0	6,0	—	6,0

Daraus wird folgende Verwertung von 100 k Rüben:

	Altfelde Pfg.	Brühl Pfg.	Gostyn Pfg.	Oschatz Pfg.	Teterow Pfg.
A. Brühverfahren:					
I. Produkt zu 18 Mk.	208,08	189,0	226,8	216,0	194,4
Nachprodukt „ 15 „	9,0	7,5	7,5	3,0	10,5
Melasse „ 6 „	10,20	9,0	4,8	1,8	9,0
Zuckerschn. „ 10 „	110,0	110,0	113,0	113,0	114,0
	337,28	315,5	352,1	333,8	327,9
B. Diffusionsverfahren:					
I. Produkt zu 18 Mk.	235,8	203,4	254,16	235,8	219,6
Nachprodukt „ 15 „	15,0	15,0	15,0	10,5	19,5
Melasse „ 6 „	15,6	18,0	12,0	12,0	16,8
nasse Schn. „ 0,60 „	15,0	—	—	33,0	—
Trockenschn. „ 7,50 „	—	45,0	45,0	—	45,0
	281,4	281,4	326,16	291,3	300,9
Mehr nach Steffen:	40,88	34,1	25,94	42,5	27,0
Ab für Trocknungskosten der Schnitzel (für 100 k 6 Pfg.)	6,0			6,0	
	34,88			36,5	

Analysen der Zuckerschnitzeln ergaben:

Probe	Trockensubstanz Proz.	Rohprotein Proz.	Reineiweiß Proz.	Rohfett Proz.	Stickstofffreie Extraktstoffe im ganzen Proz.	dav. Zuck. Proz.	Rohfaser Proz.	Asche Proz.
1	91,78	7,09	6,91	?	69,70	39,77	12,82	3,97
2	93,22	7,22	6,55	0,30	69,20	39,70	12,83	3,67
3	91,10	7,57	6,70	0,53	67,44	37,93	12,16	3,40
4	93,05	7,68	6,80	0,37	69,99	39,78	12,13	2,88
5	89,67	6,70	5,51	0,49	63,34	41,16	11,32	7,82
6	91,71	7,39	6,22	0,28	69,89	35,02	11,77	5,35
7	90,40	6,30	—	0,50	68,60	35,50	10,50	4,50
8	90,70	5,78	—	0,34	70,86	32,80	10,92	2,86

Die Proben 1 bis 4 sind aus der Zuckerfabrik Brühl, und 5 und 6 aus der Zuckerfabrik Euskirchen. Die Analysen 7 und 8 stammen von Zuckerschnitzeln aus Altfelde bez. Gostyn.

Beim Brühverfahren erhaltene Zuckerschnitzel enthalten nach P. Neumann (Centr. Zucker. 1906, 1143 u. 1200) im Mittel 36 Proz. Zucker. — Herrmann (das. S. 1016 u. 1143) ist mit den Berechnungen nicht einverstanden.

Fütterungsversuche mit Zuckerschnitzeln von W. Schneidewind (Centr. Zucker. 15, 252) fielen sehr günstig aus.

Fütterungsversuche mit Zuckerschnitzeln ergaben nach Gerlach (D. landw. Pr. 1906 Nr. 55) bei Rindvieh eine geringere Gewichtszunahme als Trockenschnitzel mit Melasse.

Verfahren zum Entwässern von Rübenschnitzeln mittels Zerkleinerns und Pressens von Th. Mauritz (D. R. P. Nr. 176 173) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Schnitzel zunächst geschrotet und darauf abgepreßt werden, die durchgepreßte Pülpe in einer Feinsiebpresse entwässert wird und die Preßlinge beider Pressen alsdann vor ihrer Trocknung mittels Wärme vereinigt werden.

Presse für Schnitzel u. dgl. von Rassmus (D. R. P. Nr. 175 760) ist dadurch gekennzeichnet, daß sie mit einer Einrichtung zur Einführung gepreßter Luft oder eines gepreßten Gases in den den Siebmantel umgebenden Raum versehen ist, derart, daß die Luft oder das Gas von hier in das Innere des Siebcylinders einzudringen vermag.

Verschließbarer Verschlußkörper für Schnitzelpressen von W. Bock (D. R. P. Nr. 164 539).

Gewinnung des Zuckers aus abgepreßten Rübenschnitzeln. H. R. Langen (D. R. P. Nr. 167 331) ändert sein Verfahren (J. 1905, 202) dahin, daß die benutzten Zuckersäfte (Abläufe) neutralisiert oder schwach angesäuert werden, ehe sie mit den Preßrückständen vermaischt werden.

Zur Zurückhaltung der Eiweißstoffe und anderer Nichtzuckerstoffe in den Schnitzeln wird nach T. v. Lewicki (D. R. P. Nr. 169 726) der Saft des frisch eingemaischten Diffuseurs nicht direkt ins Meßgefäß, sondern erst in einer zum Einmaischen des nächsten Diffuseurs erforderlichen Menge in ein besonderes Rührgefäß gedrückt. Erst nach Abzug dieses Teiles wird der Saft wie gewöhnlich nach dem Meßgefäß gedrückt. Die an das Rührgefäß gelangte Saftmenge wird in diesem mit so viel Kalkmilch versetzt, daß die Alkalität, je nach Qualität des Saftes, 0,05 bis 0,20 CaO beträgt, durchgerührt und dann in den frisch mit Schnitzeln gefüllten Diffuseur von unten eintreten gelassen, um in dieser Weise den neuen Diffuseur einzumaischen. Dieser Kalk wird aus den Schnitzeln durch den nachfolgenden Saft vollkommen wieder ausgelaugt, so daß die ausgelaugten Schnitzel in demselben Zustand wie bisher diejenigen bei der gewöhnlichen Arbeit erhalten werden. Durch den Kalkzusatz werden die Eiweißkörper und andere organische Nichtzuckerstoffe niedergeschlagen und gelangen in gefälltem Zustand in den ersten Diffuseur, wo sie durch die Schnitzel selbst zurückgehalten werden. Der vorderste Diffuseur dient somit gewissermaßen als Filter, wobei der Saft in ihm von Anfang des Einmaischens bis zum Abdrücken der erforderlichen Menge Saftes nach dem Meßgefäß stets in derselben Richtung fließt, d. h. stets von unten nach oben oder umgekehrt. Erst wenn dies Saftquantum abgezogen ist, wird die Bewegungsrichtung des Saftes im Diffuseur geändert. Man erhält ganz klare, durchsichtige und helle Diffusionssäfte von großer Reinheit und behält die Nichtzuckerstoffe, welche einen Nährwert haben, in den Schnitzeln. Natürlich kann

im Bedarfsfalle der Saft auf dem Wege zum Rührgefäß, also vor der Kalkzugabe, erwärmt werden, um bei einer höheren Temperatur des Saftes mit geringerer Kalkzugabe ein vollkommenes Ausfällen der mittels Kalkes fällbaren Nichtzuckerstoffe zu erzielen. Statt des Kalkes kann man auch andere bekannte Mittel anwenden, welche zum Fällen der Eiweißkörper geeignet sind.

Zur Gewinnung von möglichst reinem Eiweiß aus Zuckerrübenschnitzeln wird nach T. v. Lewicki (Österr. P. Nr. 26 048) der flüssige Inhalt eines der auf den frisch eingemaischten Diffuseur folgenden Diffuseure in ein Klärgefäß geleitet, in welchem das Eiweiß gefällt wird, worauf dieses mittels Filtration o. dgl. abgesondert und die vom Eiweiß befreite zuckerhaltige Flüssigkeit in die Batterie zurückgeführt wird. Die Abscheidung des geronnenen Eiweißes aus zuckerärmeren Diffusionsflüssigkeiten bildet den Vorzug, daß sie wesentlich leichter vor sich geht als die Abscheidung aus dem fertigen Rohsaft, da das Eiweiß im ersteren Falle grobflockiger, schwerer und weniger klebrig ist als bei der Behandlung des Rohsaftes. Gleichzeitig wird hierdurch der Nachteil beseitigt, daß der fertige Rohsaft in Berührung mit dem aus ihm niedergeschlagenen braungefärbten Eiweißgerinnsel stets nachdunkelt. Das Verfahren wird am zweckmäßigsten so gehandhabt, daß man aus einem beliebigen Diffuseur, welcher nicht mit frischen eingemaischten Schnitzeln gefüllt ist, den flüssigen Inhalt in ein besonderes Absatzgefäß abdrückt, dort mittels chemischer Mittel das Eiweiß fällt und nach dessen Abtrennung durch Abfiltrieren, Schleudern o. dgl. die zuckerhaltige Flüssigkeit in die Batterie zurückleitet. Man scheidet aus der Flüssigkeit den Überschuß des Fällungsmittels vor der Zurückführung in die Batterie aus. Das durch Fällung erhaltene Eiweiß, das immer noch 70 bis 90 Proz. Wasser enthält, kann man abschleudern oder durch Filterpressen abpressen und dann noch in warmen Räumen an der Luft trocknen. In dieser Weise gewinnt man sehr reines Eiweiß, welches man gegebenenfalls nach einfacher Waschung zu menschlicher Nahrung verwenden kann.

Die Wirksamkeit zweier Schnitzelpressen untersuchte A. Herzfeld (Z. Zucker. 1906, 625). — Schnitzelpressen und Schnitzeltrocknung bespricht W. Greiner (Centr. Zucker. 1906, 681). — Schnitzeltrocknung besprechen auch Büttner (D. Zucker. 1906, 561) und Bohle (das. S. 566).

Die Herstellung von Trockenschnitten bei der Verarbeitung gefrorener Rüben ist nach F. Strohmer (Österr. Zucker. 1906, 50) empfehlenswert.

Das Trocknen von Zuckerrüben-Köpfen und -Blättern empfiehlt L. Wüstenhagen (D. R. P. Nr. 176 973), — v. Naehrich (Z. Zucker. 1906, 262) das Trocknen der Blätter. — Gedörrte Zuckerrüben als Viehfutter empfiehlt A. C. Girard (Sucr. ind. 1906, 474); Proben von Darrrüben hatten folgende Zusammensetzung:

	I	II	III	IV
Wasser	13,00	14,50	10,00	6,64
Rohprotein	6,58	6,19	6,07	6,25
Eiweiß	4,24	3,06	3,94	2,33
Rohrzucker	63,70	54,20	58,06	57,69
Invertzucker . . .	Spuren	2,70	2,42	Spuren
Rohfaser	4,53	4,20	4,14	4,80
Asche	3,65	4,80	4,64	5,79
Rohfett	0,26	0,13	0,22	0,19
Andere stickstofffreie Extraktivstoffe . .	8,28	13,28	14,45	18,64

Der Zucker ist in diesem Futter hauptsächlich als Rohrzucker vorhanden, so daß man den Kauf auf Grund des Zuckergehaltes, welcher zwischen 55 und 60 Proz. schwankt, abschließen kann. Die Darrrübe ist das reichste der gegenwärtig gebräuchlichen zuckerhaltigen Futtermittel und ist in dieser Beziehung den meisten Melassefuttermitteln überlegen. Eine weitergehende Trennung der Kohlenhydrate hat ergeben, daß 3 Proz. Pektinstoffe, welche vom Organismus sehr gut ausgenützt werden, und 6 Proz. Pentosen, die allerdings weniger verdaulich sind, darin enthalten sind. Aus der Zusammensetzung des Trockenfutters ist ersichtlich, daß dasselbe den Getreidekörnern am nächsten kommt, wobei der Gehalt an Stickstoffsubstanz und Fett wohl ein geringerer ist, und die Stärke durch Zucker ersetzt wird. Es ist auch der Futterwert und infolgedessen auch der Handelswert der Trockenrüben von demjenigen der Getreidefrüchte, welche zur Verfütterung an Haustiere, insbesondere an Schweine und Pferde, gelangen, wenig verschieden.

Saftreinigung. Das Verfahren zur Reinigung der Zuckerlösungen von J. Schetke-Raffay (D. R. P. Nr. 166 305) besteht darin, daß man den Lösungen ein schwefelsaures Metallsalz, z. B. Eisenvitriol, und sodann ein Metall (z. B. Zink) in feinster Verteilung und von solcher Beschaffenheit zusetzt, daß es im stande ist, aus dem Sulfat das Metall als Hydrat unter Entwickelung von Wasserstoff im Zustande des Entstehens abzuscheiden und die Schwefelsäure zu binden, wobei die Zuckerlösungen insbesondere während des Eindampfens im Vakuum durch den Wasserstoff entfärbt werden und die Nichtzuckerstoffe mit dem Metallhydrat unlösliche Verbindung eingehen. — Setzt man der Zuckerlösung nachträglich noch ein geeignetes Erdalkalihydrat, z. B. Baryt oder Strontian, in entsprechender Menge zu, so wird Zinkhydroxyd frei und verbindet sich im Entstehungszustande mit den etwa noch vorhandenen organischen Nichtzuckerstoffen ebenfalls zu unlöslichen Körpern. Setzt man der Zuckerlösung Aluminiumsulfat und Eisenpulver oder Zinkstaub zu, so bildet sich in der Lösung unter Wasserstoffentwickelung Eisen- bez. Zinksulfat und Aluminiumhydroxyd.

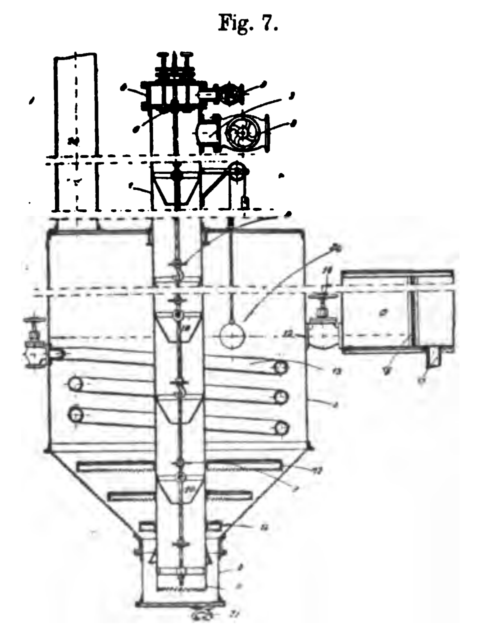
Verfahren zur Reinigung von Zuckerlösungen durch systematische Ausfällung der Nichtzuckerstoffe mit Hilfe bekannter Reinigungsmittel. Nach J. Schetke-Raffay (D. R. P. Nr. 171 035) wird der Zuckerlösung zunächst ein zur Überführung der vorhandenen Alkalisalze in Alkalisulfate geeignetes schwefel-

saures Salz (z. B. Aluminiumsulfat) zugesetzt, die Lösung darauf mit Kalk und Kohlensäure behandelt, filtriert und alsdann mit basischem Aluminiumsulfat, welches auch in der Lösung selbst erzeugt werden kann, zur Fällung der Alkalien versetzt und abermals filtriert. Ferner wird zur Entfernung des Restes der Alkalien dem erhaltenen Filtrat irgend ein natürlich vorkommendes Magnesium- oder Aluminiumsilikat oder auch ein gemischtes Silikat unter gleichzeitigem Zusatz von Strontian oder Baryt beigemischt, die Lösung wieder filtriert, darauf mit Ammoniak oder Aminbasen versetzt, mit schwefliger Säure bis zur Entfernung der letzten Spuren Kalk saturiert, filtriert und schließlich durch Einkochen auf Füllmasse von grobem Korn verarbeitet, wobei die durch Ammoniak bez. die Aminbasen in salzsaures Ammoniak bez. salzsaure Amine übergeführten Chloride zersetzt bez. verjagt werden.

Zur Reinigung von Zuckersaft führt H. Breyer (D. R. P. Nr. 168 030) ein Gemenge von pulverisiertem Ätzkalk und Ziegelmehl in den heißen Saft ein und saturiert ihn sofort.

Saturation von Zuckerlösungen. Nach R. Quarez (D. R. P. Nr. 166 888) trägt das Mischrohr *1* (Fig. 7) oben den Flüssigkeitsverteiler *4*. Die Flüssigkeit geht unter dem Druck, welcher ihr durch eine Pumpe o. dgl. gegeben wird, durch das Ventil *5*, das die Zuströmung regelt, und fließt in Gestalt eines feinen Regens durch die Düsen *6* in das Rohr. Jede Düse *6* wird durch einen konischen Pfropfen o. dgl. verschlossen, an dessen Umfang ein oder mehrere schraubenförmige Rinnen vorgesehen sind, so daß ein feiner Flüssigkeitsstrom hindurchgehen kann. Dieser erhält dabei eine kreisende Bewegung, welche die Tropfenbildung unter gleichzeitiger Verlangsamung des Fallens begünstigt. Jeder Pfropfen kann von außen in ganz kurzer Zeit gehoben werden, um den Durchgang der Flüssigkeit für den Fall, daß die spiralförmigen Rinnen durch Sand oder andere Fremdkörper verstopft sind, zu ermöglichen. Die fein verteilte Flüssigkeit trifft sofort nach Eintritt in die Fallsäule das zur Sättigung verwendete Gas, das mittels einer Pumpe gleichfalls unter Druck eingelassen wird. Die Zu-

Fig. 7.



strömung *7* des Gases wird durch das Ventil *8* geregelt. Das Flüssigkeitsgemisch fällt dann in dem Mischrohr stufenförmig herab, indem es auf Scheiben *9* auftrifft und durch die Trichter *10* hindurchgeht. Durch die Verteilung der Flüssigkeit mittels der Scheiben *9* und der Trichter *10* findet ein inniges Durchmischen des Gases mit der Flüssigkeit statt, so daß eine sehr vollkommene und rasche Saturation erfolgt. — Es genügt, daß die Flüssigkeit in dem Saturationsbehälter *3* auf einer Höhe gehalten wird, die dem Druck entspricht, unter welchem man das Gas auf die alkalische Zuckerlösung wirken lassen will. In dem Augenblick, wo das Gemisch von Flüssigkeit und Gas, das noch nicht vollständig ausgenutzt ist, wieder nach oben steigt, wird es verteilt, indem es durch eine Art Kamm, der aus Zähnen *11* gebildet ist, hindurchgeht. Auf seinem Wege nach oben begegnet es dann sowohl in dem engen als auch in dem weiten Teil des Saturationsbehälters mehreren deckelartigen Platten *12*, die entweder gezahnte Ränder haben oder durchlocht sind und verhindern, daß das Gas sich sofort absondert und in gerader Richtung nach oben steigt. Die Platten verlangsamen somit das Aufsteigen des Gases und verursachen seine innige Mischung mit der Flüssigkeit auch in diesem Teile des Apparates. Das Saturationsgefäß enthält eine Rohrschlange *13*, mittels deren die Flüssigkeit durch Dampf auf die zweckmäßigste Temperatur gebracht werden kann. Die etwa nicht absorbierten Gase, sowie die aus der Flüssigkeit aufsteigenden Dämpfe gehen durch einen Kamin *14* in die freie Luft.

Zum Reinigen von Zuckerlösungen werden nach F. Hlavati (Österr. P. 1903 Nr. 24 791) dem Diffusionssafte solche Sulfate (z. B. Tonerdesulfat) zugesetzt, welche geeignet sind, die im Safte vorhandenen Alkalisalze in Sulfate überzuführen. Darauf wird der Saft auf 60 bis 65° erwärmt, mit der in den Zuckerfabriken 2 bis 2,5 Proz. üblichen Kalkmenge nach dem Rübengewichte versetzt, mit CO_2-Gas wie üblich saturiert und abfiltriert. — Ist der Saft noch nicht gehörig gereinigt, so wird derselbe noch einmal wie üblich gekalkt, mit CO_2-Gas zweckmäßig auf 0,05 Alkalinität saturiert und abfiltriert. — In Betrieben, wo drei- und viermalige Behandlung des Saftes mit CO_2-Gas stattfindet, kann dieselbe beibehalten werden. Man muß aber dafür sorgen, daß der gereinigte Saft eine solche Alkalinität behält, welche erforderlich ist, um aus dem nachfolgenden Zusatze des Aluminiumsulfates genügende Menge von basischem Tonerdesulfat zu den Alkalien im Safte, zur Bildung von alaunartigen, basischen Verbindungen (Aluniten), welche in konzentrierten Lösungen unlöslich sind, zu erzielen. Hierauf wird der Saft mit einer solchen Menge von Aluminiumsulfat versetzt, als es zur Überführung der Alkalisulfate in basische, alaunartige, unlösliche Verbindungen erforderlich ist. Um weitere Mengen der durch basisches Tonerdesulfat nicht gefällten Alkalien zur Abscheidung zu bringen, kann der Zuckerlösung nebst Aluminiumsulfat gleichzeitig auch ein geeignetes Silikat (wie z. B. Ton, Lehm u. s. w.), welches durch Behandlung mit Schwefelsäure auf-

geschlossen und in alkalibindungsfähigen Zustand übergeführt wurde, in einer solchen Menge beigemischt werden, welche notwendig ist, um diejenigen Alkalien, die in Alunite nicht übergeführt wurden, mit den verbindungsfähigen Silikaten in verschiedene unlösliche Körper zu überführen. — Die volle Wirkung des basischen Tonerdesulfates und der mit Schwefelsäure aufgeschlossenen alkalibindenden Silikate findet beim Eindampfen in Vakuumapparaten des Dünnsaftes auf Mittel- oder auf Dicksaft statt. — Nach dem Eindampfen wird die Zuckerlösung abfiltriert. Das klare Filtrat wird mit Ätzbaryt oder mit Ätzstrontian versetzt, und zwar bis zum Verschwinden des Calciumsulfates, darauf mit CO_2-Gas oder SO_2-Gas bis knapp zur Neutralität saturiert, abfiltriert und auf Füllmasse mit grobem Korn verkocht.

Zur Reinigung von Zuckersäften empfehlen F. Schiller und K. Herbst (Österr. P. Nr. 23 939) Zusatz von hydroschwefligsaurer Tonerde in der Diffusionsbatterie, also bevor der Saft mit der Luft in Berührung kommt. Hier ist die Wirkung dieses Reagenses eine wesentlich andere von jener auf bereits saturiertem Saft. Die hydroschweflige Säure entbindet die organischen Pflanzensäuren, welche im statu nascendi von dem Tonerdehydrat gebunden und unlöslich gemacht werden, bildet dann die künstliche Acidität des Rohsaftes und verursacht die Koagulation der Eiweißstoffe. Endlich reduziert die hydroschweflige Säure die organischen Stoffe und überführt sie in einfachere, mit Tonerdehydrat meist fällbare Verbindungen.

Reinigung der Rübensäfte mit hydroschwefligsaurer Tonerde. F. Schiller (Z. Böhmen 30, 474) empfiehlt 0,1 Proz. der Rübe. — Dagegen empfehlen Englert & Becker (das. S. 477) Hydrosulfit-Formaldehyd. Dasselbe besteht entsprechend der Formel $Na_2S_2O_4 + 2\ CH_2O + H_2O = (NaHSO_3 - CH_2O) + (NaHSO_2 - CH_2O)$ aus Bisulfit-Formaldehyd und Sulfoxylat-Formaldehyd.

Hydrosulfite als Bleichmittel in der Zuckerfabrikation. Nach A. Herzfeld (Z. Zucker. 1906, 629) zeigte das Hydrosulfit ($Na_2H_2S_2O_5$) der Bad. Anilin- und Sodafabrik das stärkste Entfärbungsvermögen, da es bereits in der Kälte reduziert. — 1 g des Hydrosulfits zu 100 cc 10proz. Melasselösung gesetzt, bewirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur fast momentan Entfärbung der Lösung, wobei letztere allerdings Lakmus-sauer wird. Die gleiche Aufhellung der Melasselösung erhält man bei Zusatz von 0,1 g Hydrosulfit zu 100 cc 10proz. Melasse und schwachem Erwärmen, wobei die Lösung Phenolphthalein-alkalisch bleibt. Die entfärbten Lösungen sind auch beim Kochen haltbar und dunkeln auch bei längerem Aufbewahren (etwa 14 Tage) nicht nach. Zusatz von 0,01 g Natriumhydrosulfit zu 100 cc 10proz. Melasselösung und nachfolgendes längeres Kochen bewirkt noch merkbare Entfärbung, doch ist nach 3tägigem Stehen die frühere dunkle Farbe wiedererschienen. — Das Hydrosulfit NF von Höchst (Natriumhydrosulfit mit Formaldehyd) und Eradit A der Badischen (Hydro-

sulfit mit Formaldehyd und Ammoniak) besitzen ungefähr das gleiche Entfärbungsvermögen. Sie bleichen alkalische Lösungen nur in der Hitze, jedoch bedeutend schwächer als Natriumhydrosulfit und nur für kürzere Zeit. Erhitzt man 100 cc 10proz. Melasselösung mit 1 g Hydrosulfit NF oder Eradit einige Zeit zum Kochen, so tritt bald deutliche Aufhellung der Lösung ein, die indes bei mehrtägigem Stehen an der Luft bald wieder von der Oberfläche der Flüssigkeit an zurückgeht. Bemißt man den Zusatz der beiden Präparate niedriger, so wird bereits für 0,1 g auf 100 cc 10proz. Melasse die Entfärbung eine sehr schwache, wobei die frühere Farbe dann in noch kürzerer Zeit wiederauftritt. — Das Hydrosulfit bleicht die intermediären Farbstoffe, aus welchen bei längerem Erhitzen das Caramel entsteht. Es scheint demnach, daß wenn diese intermediären Farbstoffe mit Hydrosulfit behandelt werden, sie dadurch die Fähigkeit verlieren, im Betrieb in echte Caramelfarbstoffe überzugehen, so daß sich die guten Erfolge mit Hydrosulfit, über welche viele Raffinerien neuerdings berichteten, erklären würden.

Hydrosulfite als Bleichmittel. Nach J. Schnell (Centr. Zucker. 1906, 1252) wirken die Hydrosulfite nur auf bestimmte Farbstoffe der Zuckersäfte, infolgedessen ist ihre bleichende Wirkung eine begrenzte. — Hydrosulfit BASF besitzt ungefähr die dreifache Entfärbungskraft wie das salbenartige Präparat „Redo". — Es ist zweckmäßig, die Präparate den Füllmassen allmählich und proportional den Saftzuzügen im Kochapparat zuzusetzen und zwar gleich nach der Kornbildung beginnend. — Auf je 1 hl Füllmasse I war mit etwa 10 g Natriumhydrosulfit (BASF) das Maximum der Entfärbung erreicht. Ein Nachdunkeln der Füllmasse oder des Weißzuckers wurde nicht bemerkt.

Hydrosulfite als Bleichmittel in der Zuckerfabrikation. Nach Versuchen von O. Molenda (D. Zucker. 1906, 1698) erstreckt sich die Bleichung der Hydrosulfite fast ausschließlich auf bestimmte (intermediäre) Farbstoffe, so daß es zwecklos wäre den letzten, an Caramel reichen Produkten Hydrosulfit zuzusetzen. Auch bei Säften minderer Qualität findet in der Wärme eine starke Entfärbung statt, doch tritt (Anwendung der üblichen kleinen Dosen vorausgesetzt) beim Abkühlen bald Nachdunkeln ein. — Der Hydrosulfitzusatz soll möglichst gleichmäßig und rasch in dem ganzen Flüssigkeitsquantum erfolgen. Anhaltende Temperaturerhöhung während und nach dem Zusatze begünstigt dessen Wirkung. — Die nahezu vollständige Entfärbung wenig gefärbter Zuckerlösungen (z. B. Deckklären) bez. die Bleichung der letzten Farbreste benötigt quantitativ mehr Hydrosulfit, als sich nach dessen bleichender Wirkung in mehr gefärbten aber qualitativ ähnlichen Lösungen (z. B. Kochklären) erwarten ließe, doch ist diese Entfärbung eine durchaus beständige.

Wasserstoffsuperoxyd als Bleichmittel für dunkle Zuckerlösungen ist nach G. Gahrtz (Z. Zucker. 1906, 521) nicht

zu empfehlen, weil die echten Caramelfarbstoffe, auf deren Entfernung es in der Praxis in erster Linie anzukommen pflegt, davon nicht genügend gebleicht werden.

Saturation der Zuckersäfte. Von der Ohe (Z. Zucker. 1906, 588) empfiehlt den Dünnsaft nur mit Kohlensäure zu saturieren, den Dicksaft mit Schwefligsäure.

Saturation. Nach Versuchen von E. Bäck (Z. Böhmen 31, 119) enthält der aus dem weiteraussaturierten Safte erhaltene Dicksaft weniger Gesamtnichtzucker, weniger organischen Nichtzucker, weniger organische Kalksalze und weist einen höheren Reinheitsquotienten auf. — Stickstoffbestimmungen ergeben, daß bei weitergehender Saturation weniger Stickstoffverbindungen im Safte zurückbleiben und mehr in den Saturationsschlamm übergehen. Der bei hoher Endalkalität aus dem Safte ausgeschiedene Schlamm enthält mehr als Kalksaccharat gebundenen Zucker als jener, welcher bei niedriger Endalkalität erhalten wird. Die Entzuckerung des Saturationsschlammes ist unter ganz gleichen Umständen eine wesentlich bessere, wenn man die Endalkalität auf der I. Saturation niedriger hält. — Die ängstliche Einhaltung einer Endalkalität von 0,1 CaO (Phenolphthalein als Indikator) auf der I. Saturation, die Furcht vor den schädlichen Folgen der Übersaturation ist unbegründet; man kann auf der I. Saturation auf eine Alkalität von 0,06 bis 0,05 CaO gehen, ohne eine Rücklösung des bereits ausgeschiedenen organischen Nichtzuckers und der organischen Kalksalze befürchten zu müssen. Man erhält bei der Saturation auf eine Endalkalität von 0,06 bis 0,05 CaO ebenso lichte Säfte mit etwas höherem Reinheitsquotienten und einen Saturationsschlamm, der sich leichter entzuckern läßt und eine bessere Schlammarbeit bei kleinerer Filterfläche der Preßanlage ergibt, als bei der bisher allgemein üblichen Saturation auf eine Endalkalität von 0,1 CaO.

Die ununterbrochene Saturation ist nach A. Müller (Österr. Zucker. 1906, 431) vorteilhaft.

Das Funksche Reinigungsverfahren empfiehlt Brandt (Z. Zucker. 1906, 90). Die Kieselgur wurde beim Einlauf des Rohsaftes in die Trockenscheidung zugesetzt und alsdann kräftig gerührt. Sollte die erforderliche Temperatur von 90° im Vorwärmer nicht erreicht werden, so wird der Saft durch eine Dampfschlange nachgewärmt. Hierauf wurden 1 bis 1,2 Proz. Kalk zugesetzt. Bei einigen Pfannen ist man sogar auf 0,8 Proz. heruntergegangen. Jedoch war hier die Gefahr des Übersaturierens vorhanden. — Nach Schulz wird die Kieselgur dem Rohsaft, der auf 85 bis 90° erwärmt wird, in Mengen von 0,05 bis 0,1 Proz. zugesetzt. Man braucht dann in der I. Saturation nur einen Kalkzusatz von 1 Proz. CaO. Versuchsweise wurde einmal mit 2 Proz. CaO in der Trockenscheidung und dann wieder zweimal eine Woche mit Kieselgur und 1 Proz. CaO gearbeitet. Ein Unterschied in der Zusammensetzung der Säfte, Füllmassen und Zucker ist nicht bemerkt.

Die Verwendung von Kieselgur bei der Scheidung versuchte Heitzsch (D. Zucker. 1906, 2049). Vor Beginn der Versuche hatte er in der Trockenscheidung 2,5 Proz. Kalk auf Rüben berechnet verwendet und ging damit zunächst auf $1^3/_4$ Proz. herunter unter gleichzeitiger Anwendung von 0,05 bis 0,06 Proz. Kieselgur ebenfalls auf Rüben berechnet. Eine bemerkenswerte Veränderung der Säfte in ihrem Aussehen und ihrer Zusammensetzung trat hierbei nicht ein, auch dann nicht, als die Kalkgabe auf 1,5 Proz. ermäßigt wurde. Die bei dieser Säftebehandlung gewonnenen Füllmassen blieben ihrer Zusammensetzung nach ebenfalls annähernd dieselben, wie bei der reinen Kalkarbeit. Eine Verbesserung der Produkte trat nicht ein. — Pfeiffer hat Versuche mit Kieselgur gemacht und hat dunkle Säfte, dunkle Füllmasse und dunklen Zucker bekommen, trotzdem er äußerst vorsichtig gearbeitet hat. Man sieht daraus, daß sich eines nicht für alle schickt. Auch in diesem Jahre hat er mit Kieselgur begonnen, aber nach ein paar Tagen die Arbeit wieder aufgegeben, denn er bekam wieder dunkle Säfte, dunkle Füllmasse und dunklen Zucker. Infolgedessen hat er auf die Vorteile des Kieselgurverfahrens verzichtet und ist zu dem alten Kalkverfahren zurückgekehrt. — Preissler konnte bei Verwendung von Kieselgur nicht mit dem Kalkzusatz heruntergehen. Wenn man aber den Scheidekalk gut verkaufen kann, so deckt dieser reichlich die Unkosten des Kalkofenbetriebes.

Die Reinigung der Rübensäfte mit Formaldehyd nach dem Verfahren von Friedrich untersuchte Strohmer (Österr. Zucker. 1906, Sonderabdr.). In einer Fabrik wurde das Formaldehyd dem mit den frischen Schnitten gefüllten Diffuseur zugeführt. Die Versuche wurden am 29. November 1904 eingeleitet und mit dem Formaldehydzusatze am genannten Tage um 9 Uhr früh begonnen und derselbe bis zum 2. Dezember 9 Uhr früh beibehalten, worauf bis zum 7. Dezember 9 Uhr früh eine Periode der in der Fabrik üblichen Arbeitsweise folgte, an die sich vom zuletzt genannten Zeitpunkte an wiederum eine bis zum 10. Dezember dauernde Formaldehydarbeit anschloß. Die tägliche Rübenverarbeitung während des ganzen Versuches betrug durchschnittlich 7000 hk. Der Kalkzusatz bei der Saftreinigung war bei normaler Arbeit 2,0 Proz. vom Rübengewichte; derselbe wurde in der ersten Formaldehydperiode allmählich bis auf 1,2 Proz. verringert, da jedoch hierbei die Schlammarbeit nicht entsprechend durchgeführt werden konnte, wurde derselbe auf 1,75 Proz. erhöht und diese Menge auch in der zweiten Formaldehydperiode gleichmäßig beibehalten. Unter Anwendung dieser Kalkmenge konnten im Betriebe während der Verwendung des Formaldehyds gegenüber der normalen Arbeitsweise keine besonders auffallenden und sich unterscheidenden Erscheinungen beobachtet werden.

Das Absüßen der Schlammpressen mit geringem Wasserverbrauch beschreibt O. Decker (D. Zucker. 1906, 610).

Verwertung des Scheideschlammes. Nach E. Kettler (D. Zucker. 1906, 390) ist bei Schwetz eine Kunstdüngerfabrik erbaut, in welcher nach dem Pat. 129 034 von Luther schwefelsaures Ammon, getrockneter Scheideschlamm und Thomasschlacke gemischt werden.

Eine gallertbildende Bakterie beobachtete Gonnermann (D. Zucker. 1906, 607) auf den Preßplatten der Zuckerfabrik Rostock.

Weichen Scheideschlamm und seine Vermeidung bespricht Azu (Österr. Zucker. 1906, 89).

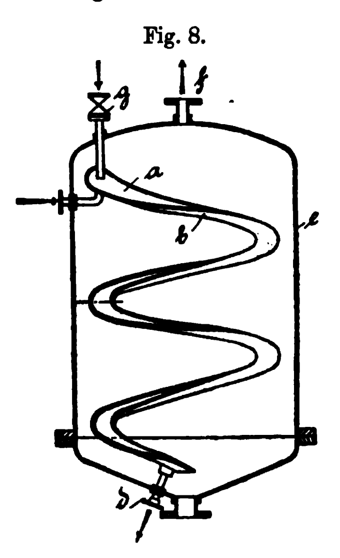
Der schädliche Stickstoff unterliegt nach K. Andrlik und J. Urban (Z. Böhmen 31, 282) im großen Durchschnitt, sowohl in der Rübe als auch im Diffusionssafte, sowie im Dicksafte, bezüglich seiner relativen Menge zum Zuckergehalte nur geringen Änderungen.

Die Reinigung der Zuckersäfte durch Behandeln mit Ziegelmehl und Kalkpulver (S. 250) ist nach B. Wirpscha (Österr. Zucker. 1906, 643) beachtenswert.

Filtration von Zuckerlösungen. Nach Versuchen von J. S. (D. Zucker. 1906, 662) besitzt das Filtrierpapier die Eigenschaft, Zucker aus den Zuckerlösungen zu absorbieren, aber es sind die Differenzen sehr klein. Die Filtrierpapiersorte hat auf die erhaltenen Resultate keinen Einfluß. Obwohl die Differenzen bei der Polarisation der Lösung vor und nach der Filtration sehr klein sind, so muß der Genauigkeit wegen immer der ganze Kolbeninhalt und nicht nur ein Teil desselben filtriert werden.

Verdampfung. Verdampfungskörper für Zuckerlösungen. Nach O. Schelzig (D. R. P. Nr. 178 556) besitzt die schmale, schlangenförmige Rinne *a* (Fig. 8) Doppelboden *b*, so daß sich in den Zwischenräumen das Heizmittel bez. der Dampf bewegt, dessen Niederschläge durch einen Ablaß *d* abgelassen werden. *e* bezeichnet das den Verdampfungskörper einschließende Gehäuse, *f* den Abzug des Brüdens, *g* den Flüssigkeitszufluß. Die Flüssigkeit tritt bei *g* ein und läuft auf dem rinnenförmigen Verdampfungskörper *a* herab. Letzterer ist von tiefer, schmaler, etwa halbkreisförmiger Querschnittsform und gewährt ein ununterbrochenes, gleichmäßiges Herabrieseln des zu verdampfenden Gutes.

Fig. 8.



Vakuumkocher. Nach A. Neumann (D. R. P. Nr. 166 897) ist das Umlaufrohr aus einer Anzahl von Einzeltrichtern *1* bis *8* (Fig. 9) von je

zunehmender Weite zweckmäßig in der Art zusammengesetzt, daß jeder folgende mit einem Teile seiner Höhe in den vorhergehenden eintaucht, so daß ein kegelringförmiger Kanal *9* der Flüssigkeit zum Einfallen dargeboten ist. Die Trichter sind miteinander durch Stege *10* verbunden. Zweckmäßig läßt man jeden Trichter unten in einen kurzen cylindrischen Fortsatz *11* ausgehen.

Umlaufverdampfer für die Zuckerindustrie, welcher mit einer Heizkammer mit oberem schrägen Rohrboden versehen ist und in welchem die aus der Heizkammer austretende Flüssigkeit in einem geschlossenen Strome durch eine besondere, nicht mit einem Heizkörper versehene und daher wenig Widerstand bietende Kammer zwangläufig zurückfließt, von R. Thonke (D. R. P. Nr. 174 167). Fig. 10 zeigt

Fig. 9.

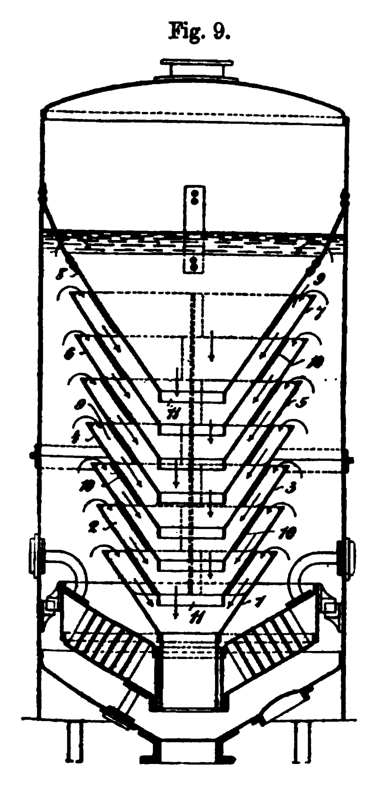
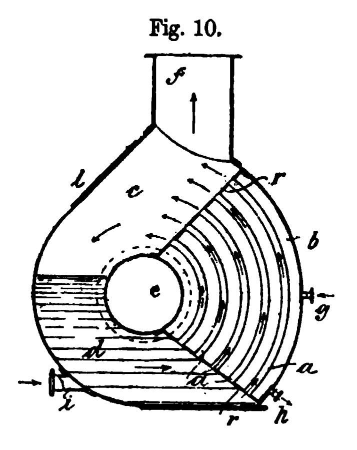


Fig. 10.



einen liegenden Verdampfkörper mit stehenden gebogenen Rohren *a*. Die Heizkammer *b* ist von der Rücklaufkammer *d* durch einen Hohlraum *e* getrennt, der ein an beiden Seiten offenes Rohr bildet. *g* ist die Dampfzufuhr, *h* der Abflußstutzen für das Brüdenwasser, *i* das Zufluß- und *k* das Abzugsrohr für die Flüssigkeit. *l* sind Mannlöcher. — Fig. 11 zeigt einen Apparat mit geraden Rohren. Die Heizkammer *b* ist in an sich bekannter Weise von der Rücklaufkammer *d* durch einen schlechten Wärmeleiter, eine doppelte Wandung o. dgl. getrennt, so daß keine Dampfentwickelung an der gemeinsamen Wand *m* stattfindet. — Bei diesen beiden Ausführungsformen wird die aus den Heizrohren *a*, der Heizkammer *b* ausgetriebene Mischung von Flüssigkeit und Dampf in den freien Raum *c* geschleudert. Dampf und Flüssigkeit trennen sich

hier, indem der erstere durch den Brüdenabzug *f* aufsteigt und die letztere herabfällt, sich in dem Raume *d* sammelt und ungehindert durch aufsteigende Dampfblasen an der glatten Wandung des Apparates auf dem kürzesten Wege der Heizkammer zuströmt. — In die Heizrohre können die schräg abgeschnittenen Rohrenden *n* eingesteckt werden, welche verhindern, daß die Flüssigkeit beim Herunterfließen über den oberen Rohrboden wieder in die Heizrohre gelangt.

Stehender Verdampfapparat. Nach A. Guder (D. R. P. Nr. 169 243) sind an dem Verdampfapparate (Pat. 160 670) die von dem Flüssigkeitsverteiler *h* (Fig. 12) ausgehenden Ausflußstutzen senkrecht angeordnet, so daß ihre Achsen denen der Heizrohre parallel sind.

Fig. 11.

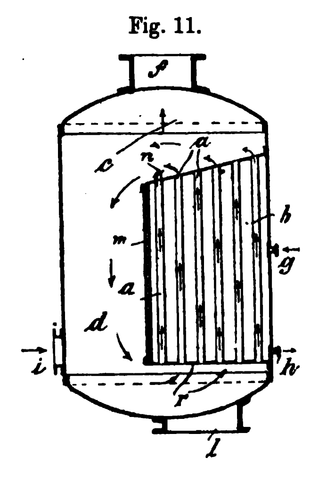
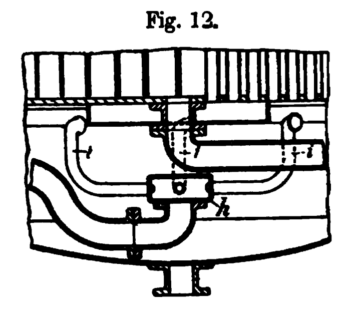


Fig. 12.



Hierdurch wird ein lebhaftes Aufwallen der kochenden Flüssigkeit in den den Ausflußstutzenmündungen zunächst liegenden Heizrohren veranlaßt, das zu einem Überreißen der kochenden Flüssigkeit führen kann. Es wird dieser Übelstand dadurch beseitigt, daß die Enden der Ausflußstutzen *i* seitlich abgebogen sind, und zwar zweckmäßig alle in derselben Richtung.

Verfahren zur Förderung des Umlaufs beim Eindampfen von zähen Flüssigkeiten, insbesondere von Zuckerfüllmasse durch große Dampfblasen. Die Vorrichtungen hierfür bestehen nach H. Winter (D. R. P. Nr. 177 916) aus oberhalb der Heizflächen oder zwischen denselben eingebauten Schrägflächen in Form eines umgekehrten Trichters bez. von Teilen eines solchen. An den Wandungen derselben steigen die Dampfblasen auf und werden durch die gekrümmten Flächen zu größeren einzelnen Dampfblasen oder bei sehr zähen Flüssigkeiten zu traubenartig zusammenhängenden Blasenmassen vereinigt, die einen starken Auftrieb besitzen. In der Praxis wird man in der Regel halbe oder aufgeschlitzte abgestumpfte Kegel oder Pyramiden wählen, um der Flüssigkeit seitlich von den Dampfblasen mehr Raum zum Entweichen zu lassen. Auch kann man das Zusammendrängen der Blasen noch durch konische Rillen oder konvergierende Rippen oder dadurch befördern, daß mehrere Systeme von Sammlern von

wachsender Größe übereinander angeordnet sind. — Weiter werden die Dampfblasen sich um so leichter mit anderen vereinigen, einen je längeren Weg sie bis zur Oberfläche zurückzulegen haben bez. je mehr Prallflächen der beschriebenen Art sie treffen. Die Sammler aus Teilflächen von Trichtern o. dgl. können daher auch so abwechselnd gegeneinander versetzt angeordnet werden, daß die Blasen einen Zickzackweg beschreiben müssen. Die Gestaltung der Prallflächen bedingt auch eine stoßheberartige Wirkung auf die Flüssigkeit selbst, da auch die Strahlen der aufsteigenden Flüssigkeit sich vereinigen und so den Auftrieb verstärken.

Vakuumapparat, insbesondere für die Zuckerindustrie, mit drehbaren Verteilungsscheiben und mit unter diesen angeordneten, Verdampfungsflächen bildenden Heizkörpern, welche aus horizontalen, konzentrisch liegenden Heizröhren bestehen, von T. Suzuki (D. R. P. Nr. 176 175), ist dadurch gekennzeichnet, daß die Verteilungsscheiben mit Schaufeln versehen sind, gegen welche ein Strahl der einzudampfenden Flüssigkeit geleitet wird, um die Scheibe mit einer der Zuleitungsmenge entsprechenden Geschwindigkeit in Umdrehung zu versetzen.

Verfahren zum Schützen der Kupfer- oder Messingrohre in den Heizkörpern der in der Zuckerindustrie verwendeten stehenden Verdampf- und Anwärmeapparate vor der Zersetzung durch Brüdendämpfe oder darin enthaltene schädliche Gase von K. v. Niessen (D. R. P. Nr. 172 763) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Heizrohre aus Kupfer oder Messing unmittelbar unterhalb des oberen Bodens des Heizkörpers innerhalb einer schmalen Zone mit einem gegenüber den Brüdendämpfen und den darin enthaltenen Gasen widerstandsfähigen oder schwer angreifbaren Deckmittel belegt sind.

Vorkommen von Kupfer im Dicksaftschlamm. Nach Versuchen von Bülow (Z. Zucker. 1906, 601) enthielt der von den Dicksaftfiltern gesammelte Schlamm Kupfer, und zwar wurden am Montag, den 7. November bei 9,56 Proz. Glührückstand 1.42 Proz. Kupfer und Montag, den 14. November bei 9,12 Proz. Glührückstand 1,17 Proz. Kupfer im feuchten Schlamm gefunden. In der Mitte der Woche, am Mittwoch, den 16. November war der Kupfergehalt des Schlammes auf 0,096 Proz. im feuchten Schlamm bei 9,06 Proz. Glührückstand zurückgegangen. Anscheinend greift das beim Kochen gebildete Ammoniak die durch das sonntägliche Auskochen gereinigten Messingrohre an (vgl. D. Zucker. 1906, 242).

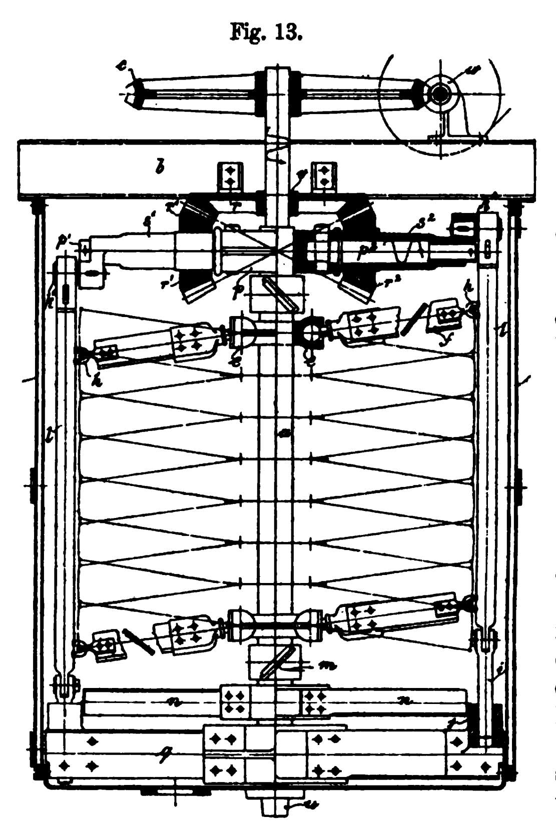
Bildung von Formaldehyd beim Erhitzen von Zucker. Nach A. Trillat (Z. Zucker. 1906, 98) enthalten die beim Erhitzen von Zucker bis zur beginnenden Verbrennung entweichenden Gase 1. Formaldehyd 0,2 bis 5,7 Proz. nach dem Verfahren mit Dimethylanilin bestimmt; 2. Acetaldehyd (nicht bestimmt); 3. Benzaldehyd (Bittermandelöl) 0,5 bis 1,4 Proz. bestimmt durch seine Umwandlung in die Leukobase des Malachitgrüns; 4. Aceton 0,1 bis 0,5 Proz. als

Jodoform bestimmt; 5. Methylalkohol 0,1 bis 0,5 Proz. nach der von Trillat angegebenen Methode ermittelt; 6. Essigsäure 1 bis 3 Proz.; 7. Phenolderivate 1 bis 3 Proz. als Phenol bestimmt.

Die Einwirkung von Chlorammonium auf wässerige Saccharoselösung untersuchten F. Strohmer und O. Fallada (Österr. Zucker. 1906, 169). Die Polarisation wurde stark vermindert.

Zuckergewinnung. Maische zur Förderung der Kristallisation von Zuckermassen. Nach Th. Drost (D. R. P. Nr. 170152) ist die Rührwelle *a* (Fig. 13) unten in einem Fußlager *u* und oben in einem zugleich die Nabe eines festgelegten Kegelrades *r* bildenden Lager *v* gelagert; beide sind unterhalb eines über der Öffnung des Gefäßes *A* angebrachten Trägers *b* befestigt. Durch Schnecke *w* und Schneckenrad *c* erhält die Rührwelle *a* ihren Antrieb. Das Rührwerk in Verbindung mit der Welle *a* besteht zunächst aus einem am Fuße dieser Welle angebrachten Querjoch *q*; oben besitzt die Welle ein Querhaupt *p* mit radial gerichteten Wellenzapfen p^1, p^2. Auf diesen sind hohle Kurbelwellen s^1, s^2 in fester Verbindung mit den Kegelrädern r^1, r^2 drehbar und weil diese Eingriffe mit dem festliegenden Kegelrad *r* stehen, überträgt sich während der Umlaufbewegung der Welle *a* vermöge des Abwälzungseingriffes bei *r* eine gleichsinnige Drehung auf die Kurbelwellen s^1, s^2, so daß deren Kurbelzapfen k^1, k^2 auf- und niedergehen. Diese Kurbelbewegung wird auf die längs der Gefäßwandung niederreichenden Schubstangen *l* übertragen, da diese oben mit dem Pleuelkopf über den Kurbelzapfen angelegt sind, während die unteren Enden gelenkige Verbindung mit Schieberbolzen *i* haben, die sich in

Fig. 13.



Führungen *j* des Querträgers *q* auf- und niederschieben lassen. Genannte Schubstangen *l*, welche somit dem Kurbelschub während der Umlaufbewegung des ganzen Rührwerkes unterliegen, dienen dazu, den Rührflügeln *f* die entsprechende Schwingbewegung zu erteilen. Die Rührflügel sind durch Kugellagerung oder durch eine anderweitige gelenkige Verbindung bei *e* mit der Rührwelle *a* verbunden, besitzen eine messerförmige Gestalt mit schräggestelltem Blatt und haben an den Außenenden eine gelenkige Verbindung mit den Schubstangen *l*, die zweckmäßig durch Ösen *h* hergestellt wird. Nur das oberste und unterste der Rührflügelpaare ist in der Zeichnung dargestellt, während die dazwischen liegenden Rührflügel durch punktierte Linien bezeichnet sind.

Gesteuerte Ventilbatterie zum Verteilen der Druckluft in Bassinmaischen, insbesondere Zuckermaischen, in einer im voraus bestimmten Reihen- und Zeitfolge und unter Verwendung einer drehbaren Daumenwelle, von Blancke & Cp. (D. R. P. Nr. 167 560), ist dadurch gekennzeichnet, daß in die Druckluftleitung eingeschaltete Ventile durch die sich ständig drehende Daumenwelle, welche für jedes Ventil mit zwei Daumen versehen ist, innerhalb einer Umdrehung durch die Daumen nacheinander und zum Schluß der Umdrehung durch die Daumen alle auf einmal oder umgekehrt angehoben werden.

Vorrichtung zur Gewinnung gleichmäßig ausgebildeter Kristalle aus Lösungen, besonders aus Zuckerlösungen, von M. W. Verwer (D. R. P. Nr. 167 050), ist dadurch gekennzeichnet, daß innerhalb des die Lösung enthaltenden Behälters eine drehbare Welle, an welcher in geeigneter Weise Kristallisationsfäden, -stäbe o. dgl. angeordnet sind, vorgesehen ist, zum Zwecke, die Höhenlage der angesetzten Kristalle in der Lösung ununterbrochen oder zeitweise beliebig verändern zu können.

Apparat zur Abscheidung von Zucker und Sirup aus Füllmasse von O. B. Barth (D. R. P. Nr. 169 727) ist dadurch gekennzeichnet, daß ein mit Schraubengängen versehener gelochter und durch eine Scheidewand in zwei Räume geteilter Cylinder sich im Innern eines feststehenden, ebenfalls gelochten Cylinders dreht und dabei die Füllmasse nach abwärts drückt, zu dem Zwecke, den in der Masse enthaltenen Sirup durch den Cylinder hindurch in Kammern und durch Rohre nach außen abzusaugen, während der in bekannter Weise noch durch Wasser gewaschene und gebläute Zucker dem Boden des Apparates entnommen wird.

Vorrichtung zur Entnahme von Zuckerplatten u. dgl. aus Schleudereinsätzen von A. Wernicke (D. R. P. Nr. 166 627) ist gekennzeichnet durch die Vereinigung einerseits eines ein geschlossenes Ganze bildenden Schleudereinsatzes, welcher aus keilförmigen feststehenden Zwischenwänden aus ebenfalls keilförmigen, aber in ihren Falzen etwas nach außen bez. innen beweglichen Zwischenwänden, einem Deckel und einem Boden besteht, so daß die Bewegung

der Zwischenwände durch Anschlagleisten begrenzt wird, und anderseits einer drehbaren, mit Stempel versehenen Ausstoßvorrichtung, welche in das Innere des Schleudereinsatzes eingeführt werden kann, nachdem durch Lüftung der auf den feststehenden Zwischenwänden angebrachten Schraubenmuttern der starre Verband des Schleudereinsatzes gelockert worden ist.

Vorrichtung zur Herstellung von Zuckerplatten u. dgl. in ringförmigen, ein geschlossenes Ganzes bildenden Schleudereinsätzen, mittels welcher die zwecks vollkommen gleichmäßiger Ausfüllung der Zuckerformen überschüssig in sie eingefüllte Füllmasse, welche nach dem Fertigschleudern als Zucker über die inneren Ränder des Einsatzes hinwegreicht, durch Absägen o. dgl. entfernt wird, von A. Wernicke (D. R. P. Nr. 168 780), ist gekennzeichnet durch die Anordnung einer um eine senkrechte Achse drehbaren Kreissäge, welche nach dem Fertigschleudern in den Schleudereinsatz eingeführt wird.

Deckverfahren für Zucker bei Anwendung einer Schleuder mit zwei konzentrischen Siebtrommeln und Dampf, Wasser oder nicht gesättigter Zuckerlösung als Deckmittel von A. Wernicke (D. R. P. Nr. 170 297) ist dadurch gekennzeichnet, daß beide Trommeln mit Zucker beschickt, das Deckmittel aber nur in die innere Trommel eingeführt wird, damit es sich hier sättigt und infolgedessen das Schleudergut der äußeren Trommel nach Menge und Form unverändert läßt.

Zuckerstürzer für Schleudern von Meyers Sohn (D. R. P. Nr. 176 087) ist gekennzeichnet durch mehrere segmentartige, mit Handgriffen versehene Bügel und einem gleichfalls segmentartigen, mit Handgriff und Schneidbügel versehenen Bügel, welche zum Zwecke des Stürzens der Zuckerschicht aus dieser heraus- bez. unter ihr hervorgezogen werden.

Schleudertrommel für Zuckerbrote mit in mehr als zwei Reihen radial und versetzt angeordneten Formen von Fesca & Cp. (D. R. P. Nr. 172 868) ist dadurch gekennzeichnet, daß die in bekannter Weise an ihren zugespitzten Enden in Schuhen gelagerten Formenhülsen im übrigen durch Schlaufen, gekrümmte Flacheisen, Streben und halbkreisförmig gestaltete Schellen innerhalb des Trommelmantels in ihrer Lage gehalten werden, zum Zwecke, jede Brotformenmitte einer der in bekannter Weise mit senkrechten Scheidewänden und einer in entsprechender Höhe angeordneten Öffnung versehenen Abteilungen des mittleren Deckklärebehälters gegenüberzustellen.

Ringform zum Gießen von Zuckerplatten, bei welcher zur Aufnahme der Füllmasse dienende Räume abwechseln mit Räumen, welche mit einer Zirkulationswand ausgesetzt zur Aufnahme des Kühlmittels oder Heizmittels bestimmt sind, von F. Lafeuille (D. R. P. Nr. 176 930), ist dadurch gekennzeichnet, daß der obere Formdeckel mit Kanälen für den Ein- und Austritt des Kühl- oder Heizmittels versehen ist.

Nachproduktenarbeit. Nach A. Neumann (D. Zucker. 1906, 194) wird für Weißzuckerfabriken, gleichviel ob mit großer oder kleinerer Verarbeitung, eine Nachproduktanlage dann rentieren, wenn während der Rübenverarbeitung aus Ablauf I Kornzucker in hohem Rendement erzeugt wird, welcher nicht mehr aufgelöst zu werden braucht, sondern gleich gedeckt als Konsumzucker in den Handel kommen kann, wobei das Endprodukt Melasse ist. — Bei Rohzuckerfabriken mit großer Verarbeitung rentiert sich eine Nachproduktanlage ebenfalls, auch dann, wenn für hochrendierende Nachproduktzucker durch die gegebenen Verhältnisse sich schwer oder gar nicht ein Absatz solcher Zucker innerhalb Deutschlands durchführen läßt. Die Mehrausbeute durch die gereinigten Sirupe und das eventuelle Wiederauflösen des Zuckers zur Verarbeitung auf erstes Produkt gewähren die gewünschte Rentabilität auf jeden Fall. — Bei Rohzuckerfabriken mit mittlerer oder kleinerer Verarbeitung frägt es sich, ob nicht eine Vergrößerung der Erstproduktanlage ratsamer ist, um entweder die alte Kastenarbeit beizubehalten, und eine kleinere Nachproduktanlage aufzustellen, welche die bisherige Nacharbeit verkürzt.

Herstellung von Rübenzucker ohne Nachprodukte. Nach O. W. Luther (Franz. P. Nr. 362492) wird der ganze beim ersten Produkt gewonnene Ablauf auf erstes Produkt verarbeitet. Zu diesem Behufe werden alle frischen Schnitzel mit einer aus dem Ablaufe des ersten Produktes bestehenden Lösung, am zweckmäßigsten in einer geneigt angeordneten Trommel, gemischt. Die Lösung ist zuvor auf 6 bis 8° Brix titiert und mit Hilfe von Gerbstoff enthaltenden Stoffen gereinigt. Alsdann wird der Saft durch Pressen gewonnen, wie gebräuchlich ungefähr mit 3,5 Proz. Kalk gemischt, mit Kohlensäure und schwefliger Säure behandelt, um alsdann verkocht zu werden. Die Reinigung des Ablaufes wird folgendermaßen bewerkstelligt: Man bringt ihn durch Verdünnung mittels Wasser bis auf 6 bis 8° Brix, erwärmt und gibt das den Gerbstoff enthaltende Mittel (Gerberlohe) im Überschuß hinzu. Es wird dadurch eine Entfärbung des Ablaufes erzielt, und gleichzeitig ein Niederschlag gebildet. Durch Filtrieren über Kies, Sand, Koks oder Torf u. s. w. wird die Flüssigkeit von den Fremdstoffen geschieden. In den so gereinigten Ablauf, der den Gerbstoff im Überschuß in Lösung enthält, führt man sämtliche frischen Schnitzel bei etwa 85 bis 90° ein, man maischt und zieht den Saft durch Pressen ab. Die Schnitzel werden getrocknet und ergeben ein nahrhaftes Viehfutter. Der Saft wird auf Zucker verarbeitet und der dabei sich ergebende Ablauf kehrt nach der geschilderten Reinigung in den Kreislauf zurück.

Die hohen Quotienten des diesjährigen Grünsirups und ihr Einfluß auf die Nachproduktverarbeitung in den Luftrührmaischen. M. Schander (D. Zucker. 1906, 280, 357 u. 398) erklärt die günstige Kristallisation durch den geringen Gehalt an Nichtzucker. — P. Ehrhardt (das. S. 199, 317 u. 397) ist anderer Meinung.

Die Ablaufverfahren und ihre Beurteilung bespricht R. M. (D. Zucker. 1906, 1737).

Nachproduktenarbeit. Markwort (Z. Zucker. 1906, 220) versteht unter einer rationellen Nachproduktenarbeit ein solches Verfahren, welches während der Rübenverarbeitung den ganzen Zucker des ersten Ablaufs in einem Wurf bringt und dabei Melasse in normaler Menge mit einem wirklichen Quotienten von nicht über 60 Proz. liefert, und in den Anlagekosten sich so stellt, daß die Ausgaben für Betrieb, Verzinsung und Amortisation nicht höher sind, als diejenige Summe, welche bei dem alten Bassinverfahren teurer gearbeitet wird. Für Verzinsung und Amortisation rechnet er jährlich 15 Proz. der Anlagekosten. Bei dem alten Bassinverfahren arbeitet man ungefähr 2,5 Pfg. für 1 hk Rüben teurer. Wenn man sich entschließt, ein modernes Verfahren anzulegen, so ist dasjenige Verfahren das rationellste, welches in seiner Ausführung möglichst einfach ist und sich in der Anlage nicht zu teuer stellt, dabei möglichst billig arbeitet und namentlich die Kohlenfrage berücksichtigt. Auf die Qualität des erzeugten Zuckers, das heißt auf die Größe des Korns, legt er nicht so großen Wert, weil man immer in der Lage ist, durch eine sehr einfache Methode den Zucker aufzulösen und ihn vollständig als erstes Produkt aufzuarbeiten. Wenn man II. Produkt auflöst, ist der Quotient desselben gewöhnlich besser als der des Dicksaftes. Löst man das ganze Nachprodukt auf, so ist dessen Quotient annähernd so hoch, wie der des Dicksaftes.

Lagerung von Rohzucker. Nach A. Vermehren (Z. Zucker. 1906, 513) ist die Inversion für die Lagerung ohne besondere Bedeutung. Die Differenzen zwischen beiden Polarisationen hängen in erster Linie mit dem Rohmaterial zusammen, welches alljährlich mit dem Boden und dem Wetter wechselt.

Bakteriologische Untersuchungen über das Lagern von Rohzucker führte A. Schöne (D. Zucker. 1906, 1338) aus. 19 Proben Zucker enthielten in 1 g im Frühjahr 400 bis 16 000 Mikroorganismen. Das Umschlagen des Rohzuckers beim Lagern, Säuerung und Invertzuckerbildung, ist im allgemeinen bedingt durch die Lebenstätigkeit von Pilzen. Vorhergehende Bakterientätigkeit ebnet der Pilzinfektion den Boden, indem sie ihr zur Entwickelung günstige Verhältnisse schafft. — Die Natur der Nichtzuckerstoffe des Rohzuckers ist unter Umständen geeignet, das Umschlagen zu beschleunigen, indem sie auf die Lebenstätigkeit der Mikroorganismen anregend wirkt. Speziell stickstoffhaltigen Substanzen dürfte eine derartige Wirkung zukommen. Die Zurückführung in Gärung befindlicher oder in Gärung gewesener Abwässer läßt die Möglichkeit zu, daß der Rohzucker in Bezug auf seine Lagerfähigkeit ungünstig beeinflußt wird. Rohzucker, welcher mit einem hohen Feuchtigkeitsgehalt eingelagert wurde, unterliegt in erhöhtem Maße der Gefahr der Zersetzung. Es erscheint angebracht, eine oberste Grenze des zulässigen Feuchtigkeitsgehaltes (etwa 2,5 Proz.) festzusetzen. — Es empfiehlt sich, die Läger und die gelagerten Zucker von

Zeit zu Zeit speziell im Sommer, einer sachgemäßen Prüfung unterziehen zu lassen. Der Zucker ist qualitativ auf Reaktion und Invertzuckergehalt zu untersuchen, und vor allem mikroskopisch auf Pilze. Befallene Säcke sind zu isolieren, auf keinen Fall aber mit gesundem Zucker zu vermischen.

Die Beschaffenheit der Rohzucker bespricht J. Dusek (Z. Böhmen 31, 125). Die Ursachen der Verschlechterung des Rohzuckers sind entweder in einer ungenügenden Einrichtung oder einer verfehlten Saftbehandlung, oder endlich in einer unzweckmäßigen Behandlung der fertigen Ware zu suchen. — F. Wagner (das. S. 131) ist mit diesen Ausführungen nicht einverstanden.

Die Anhäufung der Kalksalze und reduzierender Stoffe in den Produkten der Rübenzuckerfabrikation bespricht M. K. Wassilieff (Centr. Zucker. 1906, 711). Die Menge der Kalksalze im Safte der III. Saturation ist bei Beginn der Kampagne der Alkalität des Saftes fast gleich, nimmt stets im Laufe der Fabrikation zu und übersteigt sogar die Alkalität um zwei bis drei und dann um vier bis sechsmal (z. B. in der Zeit vom 16. November bis zum 3. Dezember). — Auf 100 Trockensubstanz des Saftes der III. Saturation für die Zeit vom 4. Oktober bis zum 3. Dezember war die Menge von $CaO = 0{,}261$ Proz. und für die Zeit vom 24. Dezember bis zum 2. Januar stieg dieselbe Menge bis zu 0,326 Proz. — Die Menge des Kalkes in der Endmelasse stieg von 0,5 Proz. (vom 4. bis 9. Oktober) bis zu 1,1 Proz. (vom 29. November bis zum 3. Dezember); im Durchschnitt für diese Arbeitsperiode war sie 0,76 Proz. und für die Zeit vom 24. Dezember bis zum 2. Januar 0,98 Proz. vom Melassegewicht gleich. — Auf 100 Trockensubstanz der Melasse für die Zeit vom 4. Oktober bis zum 3. Dezember war die Menge von $CaO = 0{,}91$ Proz. und für die Zeit vom 24. Dezember bis zum 2. Januar stieg diese Menge bis zu 1,15 Proz. — Die Ausbeute an Melasse stieg in der Periode vom 24. Dezember bis zum 2. Januar bis zu 5 bis 6 Proz.; auch die Reinheit der Melasse stieg.

Gips in Zuckerfüllmassen und den Spitzen der Raffinadbrote bespricht G. Bruhns (Centr. Zucker. 1906, 366).

Die Verfütterung des Zuckers empfiehlt Schirmer (D. Zucker. 1906, 1218). Wie groß der Verbrauch werden könnte, macht er durch den Hinweis geltend, daß wir in Deutschland $11^1/_2$ Millionen Pferde, 18 Millionen Rindvieh, 15 Millionen Schweine haben[1]), die zum großen Teil täglich 1 k Zucker anstandslos verzehren könnten. Rechne man auch nur den 10. Teil davon, so würde nicht nur unser Überfluß an Zucker beseitigt sein, sondern wir müßten uns sogar nach geeigneten Gegenden für Gründungen neuer Fabriken umsehen. (Wäre es nicht vorteilhafter einfach die getrockneten Zucker-

1) Vgl. F. Fischer: Die wirtschaftliche Bedeutung Deutschlands und seiner Kolonien. (Leipzig 1906.) Pr. 2 Mk.

rüben zu verfüttern, statt Zucker und Schnitzel getrennt? — Vgl. S. 267.)

Das Trocknen von Zucker unter Beihilfe von Lichtbestrahlung schlägt T. Schopper (D. Zucker. 1906, 316) vor.

Zur Gewinnung von Raffinade direkt aus der Rübe empfehlen M. D. Zujew und A. Schumilow (D. Zucker. 1906, 1897) ein Calciumsaccharatverfahren nach folgendem Schema:

Rübe
↓
Diffusion
↓
Saturation
↓
Trisaccharat
($C_{12}O_{22}H_{11} + 3\,CaO = C_{12}O_{22}H_{11}\,3\,CaO$
↓
Monosaccharat
($C_{12}H_{22}O_{11}\,3\,CaO + 4\,H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}\,CaO + 2\,Ca(OH)_2$
↓
Saft
($C_{12}H_{22}O_{11}\,CaO + CO_2 = C_{12}H_{22}O_{11} + CaCO_3$)
↓
Sirup
↓
Füllmasse
↓
Raffinade
grüner weißer
Ablauf

Raffinerie-Ausbeuten bespricht Gröger (Österr. Zucker. 1906, 766). In der betreffenden Fabrik wurde im Durchschnitt der 6 Betriebsjahre 1895/96 bis 1900/01 mit einer so mäßigen Osmose, daß die Menge der eingekochten Osmosefüllmasse nur 4,3 Proz. auf fremden Einwurf betrug, eine Ausbeute von 0,13 Proz. unter Kaufrendement erzielt. In den letzten 4 Jahren betrug die Ausbeute ohne jede Osmose in dem ersten und dritten derselben 0,02 und 0,05 Proz. über Rendement, in dem zweiten 0,23 Proz. unter Rendement, dies infolge eines höheren Melassequotienten, und in dem vierten 0,30 Proz. unter Rendement, und zwar hauptsächlich verursacht durch einen relativ größeren Nichtzuckerzuwachs im Betrage von 0,23 Proz. auf Einwurf.

Melasse. Melasse als Futtermittel empfiehlt Zscheye (Z. Zucker. 1906, 777). Nach Fütterungsversuchen hatten die Melasseschnitzel die größte Gewichtszunahme und die Produktion der fettreichsten

Milch bewirkt. Der Zucker in Kristallform stand in seinem Ernährungswerte hinter den Melasseschnitzeln zurück. Die grüne Melasse leistete fast ebensoviel als die Melasseschnitzel. Die grüne Melasse, vermischt mit Kraftfuttermitteln (Melassepräparate), ergab geringere Fütterungserfolge als die Melasseschnitzel. Die Wirkung der Melassepräparate unter sich unterschied sich nicht voneinander. Der Fütterungserfolg der künstlichen Melasse ist wesentlich geringer als der der grünen Melasse. — Bosse (das. S. 781) fordert, daß die Melasse nicht entzuckert, sondern verfüttert wird.

Den Handel mit Melassefuttermitteln bespricht O. Fallada (Österr. Zucker. 1906, 424).

Die Verdaulichkeit von Holzmehl und Torf als Melasseträger untersuchten T. Pfeiffer und A. Einecke (Mitt. landw. Inst. Breslau 1905, 547). Darnach ist Torf besser als Holzmehl.

Bei der Entzuckerung der Melasse nach Steffen geht nach K. Andrlik (Z. Böhmen 31, 1) in die Abfalllauge Raffinose über, und zwar in großer Menge bei höherer Alkalität. Es kann demnach in dieser Weise ein raffinoseärmeres Saccharat erhalten werden, allerdings bei 2 bis $2^1/_2$ größeren Verlusten an Saccharose. Durch bloßes Einkochen können aus den Abfallaugen 62 bis 70 Proz. der darin enthaltenen Zuckerarten in Gestalt von Saccharat gewonnen werden.

Strontianverfahren. Nach K. Andrlik (Z. Böhmen 30, 402) wird die Wiederverwendung des bei der Zerlegung des Strontiumbisaccharates durch Kälte ausgeschiedenen Strontiumhydrates zu neuerlicher Fällung des Zuckers aus der Melasse durch den Umstand beeinträchtigt, daß das durch Anwendung einer größeren Menge dieses Hydrates, welches unter dem Namen „Schleudersalz" bekannt ist, aus der Melasse ausgefällte Bistrontiumsaccharat auf den Nutschen sich nur schwierig absaugen läßt. Für den Betrieb würde es sich empfehlen, oberhalb der Nutschen zwei Sedimentiergefäße aufzustellen, in welchen das Schleudersalz gelöst und nach dem Absetzen die klare Lösung zum Ausdecken verwendet würde. Der Rückstand mit dem Niederschlage könnte zur Verdünnung des Bisaccharates vor dessen Einführung in die Kühlräume benutzt werden.

Die Verarbeitung der Zuckerrübenschlempe der Strontianverfahren nach dem Dessauer Verfahren bespricht H. Ost (Z. angew. 1906, 609).

Untersuchungsverfahren. Zur Samenprüfung wird nach E. Scharf (D. R. P. Nr. 173494) eine bestimmte Anzahl Samen, mit einem bestimmten Gewichte belastet, zum Keimen gebracht, wobei die Keime das Gewicht heben, dann wird diese Bewegung des Belastungsgewichtes auf geeignete Art auf eine Skala übertragen, abgelesen und registriert, zu dem Zwecke, aus der Zeit und dem Wege des Belastungsgewichtes während dieser Zeit die Güte des Samens zu beurteilen.

Die Bestimmmung der Keimfähigkeit des Rübensamens zu Handelszwecken bespricht K. C. Neumann (Z. Böhmen 1906, 405), — K. Komers und E. Freudl (Österr. Zucker. 1906, 465) die Wertbestimmung des Rübensamens.

Zuckerlagerung in der Rübenwurzel. Nach H. Briem (Österr. Zucker. 1906, 655) sind die innersten Gewebe- und Zellpartien, welche sich um die Längsachse der Rübenwurzeln lagern, im Verhältnis weniger zuckerreich als die darauf folgenden Partien und der peripherische Teil, ebenso wie der Kopf und die Partien gegen das Schwanzende stets zuckerärmer sind.

Die Verteilung des Zuckers in der Rübe untersuchte eingehend P. Schubert (Centr. Zucker. 1906, 966). Die Durchschnittslagerung des Zuckers in der Rübe zeigt das schematische Bild (Fig. 14). Die zuckergleichen Zonen bilden sozusagen Kegelmäntel, die ineinander geschichtet sind, und zwar im oberen Teil der Rübe mit der Spitze nach unten, der Basis nach oben, im unteren Teile mit der Spitze nach oben und der Basis nach unten liegen. An einer Stelle, etwa der mittleren zuckergleichen Zone, treffen die Kegelmäntelspitzen aufeinander; dann werden diese Kegelmäntel durch korrespondierende, abgestumpfte Kegelmäntel gedeckt und füllen so die Rübe aus und so erhält man in Übereinstimmung der Forschungen anderer seitlich die reichste zuckergleiche Zone.

Fig. 14.

Die Katalasen sind nach V. Stanek (Z. Böhmen 31, 208) in der Rübenwurzel sehr ungleichmäßig verteilt. Dieselben nehmen in allen Rübenteilen in der Richtung zum Kopf und der Oberfläche zu. Am wirksamsten sind der Oberteil und die Rinde des Oberteils, wo die Mehrzahl der Augen sich befindet, die geringste Katalasenmenge enthält die Mitte.

Zuckerbestimmung in der Rübe bespricht ausführlich H. Pellet (Z. Zucker. 1906, 903). Er schlägt vor: 1. Die einzige praktische Methode zur direkten Bestimmung des Zuckers in der Rübe ist das kalte oder warme wässerige Verfahren nach Pellet, und zwar nach den von ihm aufgestellten Prinzipien, welche kleineren Modifikationen auch immer an diesem Verfahren vorgenommen sein mögen. — 2. Die Methode der alkoholischen Digestion wird völlig abgeschafft. — 3. Die Methode der alkoholischen Extraktion wird nur in ganz besonderen Fällen angewandt unter möglichst ausgedehnter Kontrolle durch das kalte oder warme Verfahren und zum mindesten unter Beobachtung sämtlicher Vorsichtsmaßregeln, die aufgestellt worden sind, um mit diesem diffizilen Verfahren genaue Resultate zu erhalten. — 4. Für alle

Rübenanalysen, die zur Verfolgung des Anwachsens des Zuckergehaltes während des Wachstums der Rübe gefertigt werden, darf in allen Ländern nur das wässerige Verfahren angewandt werden. — 5. Die warme (oder kalte) wässerige Methode soll allein zur Bestimmung des Zuckers in den Rüben, in den frischen und ausgelaugten Schnitzeln benutzt werden, und zwar soll man sich dazu der verschiedenen für die Zerkleinerung derselben bekannten Apparate bedienen, d. h. der Presse Sans Pareille oder anderer gleichartiger Apparate, die jedoch dafür bekannt sind, daß sie einen sofort in der Kälte nach der wässerigen Methode Pellet analysierbaren Brei ergeben. (Vgl. Bull. Assoc. 1906, 1013 und Sucr. ind. 1906, 9.)

Empfehlenswertes Verfahren zur Rübenanalyse. F. Sachs (Z. Zucker. 1906, 918) schlägt vor: 1. Vom wissenschaftlichen Standpunkte aus muß die alkoholische Extraktion stets als die vollkommenste Methode zur Rübenanalyse betrachtet werden. Aber da man dieses Verfahren mit großer Sorgfalt ausführen muß, um genaue Resultate zu erhalten, kann sie für die Praxis nur empfohlen werden, um von Zeit zu Zeit die nach einfacheren Verfahren ausgeführten Analysen zu kontrollieren. — 2. Die kalte oder warme alkoholische Digestion, die zwar gleichfalls genaue Resultate ergeben, wenn man sie mit allen nötigen Vorsichtsmaßregeln ausführt, geben nicht genügende Gewähr für Genauigkeit, wenn man schnell eine große Anzahl Analysen erledigen will. Diese Methode hat übrigens noch andere Nachteile, wie die Kosten des Alkohols u. a. m. — 3. Die warme wässerige Digestion gibt im allgemeinen genaue und sichere Resultate, erfordert aber zuviel Zeit und Sorgfalt. Man kann sich ihrer wie der alkoholischen Extraktion, zum Zwecke der Kontrolle bedienen. — 4. Die kalte wässerige Methode ist gegenwärtig die empfehlenswerteste zur schnellen und ausreichend genauen Ausführung von Rübenanalysen, sofern man unter folgenden Bedingungen arbeitet: Man verwandelt die Rübe mittels des konischen Rübenbohrers nach Keil und Dolle (Rübenfraise Pellet) oder eines anderen gleichartigen Bohrers in einen sehr feinen Brei. Man mischt mit der Hand durch, so daß man gegebenenfalls Stücke, die der Rübenfraise entgangen sind, entfernt. Wägt sodann 26 g dieses Breies (für den deutschen Polarisationsapparat) in einem tarierten Metallbecher ab, der ungefähr 250 cc faßt und mit einem Kautschukdeckel versehen ist. Darauf gießt man 177 cc Wasser einschließlich 5 bis 6 cc einer Bleiacetatlösung (von ungefähr 30° Bé.) und schüttelt wiederholt gut durch. Man filtriert, fügt zum Filtrat einige Tropfen Essigsäure und polarisiert im 400 mm-Rohr. Die am Polarisationsapparat gefundene Zahl gibt den mittleren Zuckergehalt der Rüben an. — Für den französischen Polarisationsapparat nimmt man 32,58 g festen Brei und fügt 171,2 cc Wasser + Bleiacetat hinzu. In diesem Falle nimmt man nur die Hälfte der gefundenen Polarisation; für den Polarisationsapparat auf 20 g nimmt man 20 g des Breies und fügt 182,3 cc Wasser + Bleiacetat hinzu.

Rübenuntersuchung. A. Le Docte (Z. Zucker. 1906, 924) beschreibt seine Apparate zur Zuckerbestimmung (vgl. D. Zucker. 1906, 1633).

Hochpolarisierende Stoffe in den Zuckerrüben. Nach K. C. Neumann (Z. Böhmen 30, 536) ergeben die gewöhnliche Polarisation und die Inversion bei Rübensäften Unterschiede von 0,27 bis 0,55 Proz.

Die Dunkelfärbung des Rübensaftes ist nach E. Schulze (Z. physiol. 50, 522) nicht auf Tyrosin-Homogentisinsäure zurückzuführen.

Die trockene Bleiklärung empfiehlt W. Horne (Z. Zucker. 1906, 825) für die optische Zuckeranalyse.

Die Einwirkung alkalischer Kupferlösungen auf das Drehungsvermögen der Zucker bespricht H. Grossmann (Z. Zucker. 1906, 1024).

Als Beleuchtungsquelle für Saccharimeter empfiehlt H. Grossmann (Z. Zucker. 1906, 1022) die Nernst-Projektionslampe.

Spektrallinien als Lichtquellen in der Polarimetrie bespricht F. Bates (Z. Zucker. 1906, 1047).

Elektro-Entfärbung für die Zuckeranalyse. Nach F. G. Wiechmann (Z. Zucker. 1906, 1056) werden 26 g Zucker mit destilliertem Wasser zu einem Volumen von 100 cc, bei einer Temperatur von 20° gelöst. Ungefähr 35 cc solcher Lösung werden in jede der beiden Abteilungen der Elektrozelle, mit Pergamentseptum, getan und dann ein elektrischer Strom von annähernd $ND_{100} = 0,25$ fünf Minuten lang durch den Inhalt der Zelle gesandt. Die Lösungen werden getrennt aus den Zellabteilungen gezogen. Die Anodenlösung wird in ein geaichtes Gefäß filtriert. Dieser Lösung werden 10 Volumproz. einer 8proz. Essigsäure hinzugesetzt und dann polarisiert. Der am Saccharimeter abgelesenen Zahl wird 10 Proz. hinzugezählt, um die erfolgte Verdünnung zu kompensieren, und die so erhaltene Zahl ist die Polarisation des Zuckers.

Bestimmung des Zuckers in den beim Steffenschen Brühverfahren erhaltenen Zuckerschnitzeln. Nach Woelm (D. Zucker. 1906, 1445) wird für die tägliche Betriebskontrolle die wässerige Digestion, dagegen die Extraktionsmethode nur zur Ermittelung des Zuckers in den Wochendurchschnitten, Lieferungsmuster u. a. w. und zur Kontrolle des bei der heißen wässerigen Digestion in Frage kommenden Marktfaktors angewendet.

Feuchtigkeitsbestimmung des Sandzuckers. Nach L. (D. Zucker. 1906, 121) ist völlig richtige Feuchtigkeitsbestimmung nur in solchen Fällen möglich, wo die beim Trocknen abgehenden Gase neutral sind, und wo beim Erhöhen der Temperatur um ein paar Grade

das Gewicht und die Reaktion beständig bleiben. Für die Praxis ist die Anwendung der Temperatur 95° bei einer Luftleere von 56 bis 60 mm genügend.

Wasserbestimmung in Zuckern. Versuche von G. Sliosberg (Centr. Zucker. 1906, 380) ergaben, daß beim Trocknen der Sandzucker die Saccharose selbst sich nicht zersetzt, was durch die vollständige Übereinstimmung der Resultate vor und nach dem Benetzen mit Wasser bestätigt wird; beobachtet man aber dabei eine Zersetzung, so kann man dieselbe dem organischen Nichtzucker zuschreiben, und da die Menge des letzteren in den Zuckern gewöhnlich gering ist, so schwanken auch die Zersetzungsgrößen in engen Grenzen.

Zur Wasserbestimmung in Zuckern empfiehlt G. Bruhns (Centr. Zucker. 1906, 492) die Probe erst vorzutrocknen, dann 1 Stunde lang bei 105°.

Die Zusammensetzung und Bewertung des Rohzuckers bespricht H. Claassen (Centr. Zucker. 1906, 12). Aus einer guten Füllmasse wird man stets einen gut raffinierbaren Zucker erhalten und aus einer schlecht bearbeiteten stets einen schlecht raffinierbaren Zucker. Bietet eine Rohzuckerfabrik der Raffinerie die Gewähr, daß sie richtig verkocht und kristallisiert, so wird die Raffinerie auch stets einen guten Rohzucker von ihr erhalten.

Die Bewertung des Rohzuckers nach Kristallgehalt und Kristallbeschaffenheit bespricht ausführlich T. Koydl (Österr. Zucker. 1906, 277). Er verwendet folgende Waschflüssigkeiten: I. Alkohol von 82 Gew.-Proz. mit Zusatz von 50 cc konzentrierter Essigsäure im Liter. II. Alkohol von 86 Gew.-Proz. mit Zusatz von 25 cc konzentrierter Essigsäure im Liter. III. Alkohol von 91 Gew.-Proz. IV. Alkohol von 96 Gew.-Proz., alle diese Lösungen mit Zucker kalt gesättigt und über Zucker aufbewahrt. V. Käuflicher absoluter Alkohol. — Es werden 50 g des zu untersuchenden Rohzuckers in ein Becherglas gewöhnlicher Form von etwa 18 cm Höhe gebracht und mit einem Uhrglase bedeckt. Ein getrocknetes und gewogenes Papierfilter von 16 cm Durchmesser ist im Trichter vorbereitet und mit einem Uhrglase bedeckt. Die Waschflüssigkeiten sind vorbereitet und abgemessen, und zwar: Lösung I in einem Spritzkolben von 250 cc Inhalt mit ziemlich weiter Spitzenöffnung, Lösung II bis IV je 50 cc, Lösung V 100 cc in beliebigen, passenden Gefäßen. Der Zucker wird im Becherglase mit Hilfe der Spritzflasche mit so viel Lösung I durchtränkt, daß sie nach gründlichem Umschwenken 1 cm hoch übersteht; nach fortgesetztem Umschwenken im bedeckten Becherglase und kurzem Stehen wird durch das Filter abgegossen, nach mehrmaligem Wiederholen derselben Behandlung mit Hilfe der Spritzflasche der Zucker aufs Filter gebracht, wobei ein Glasstab nicht schwer zu vermeiden ist, und mit Lösung I am Filter so lange gewaschen, bis sie verbraucht ist. Man läßt stets immer nur eben trockenlaufen und verbraucht nacheinander, in Absätzen wie

sie das Filter faßt, die abgemessenen je 50 cc Lösung II, III, IV und endlich 100 cc absoluten Alkohols, mit welchem die Ränder des Papierfilters gründlich abzuspülen sind. Der gewaschene Zucker wird nach völligem Abtropfen samt Filter im Trockenschrank getrocknet, gewogen und durch Multiplikation mit 2 der Gehalt an Kristallen erhalten. Die Menge des gewaschenen Zuckers ist ausreichend groß, um damit eine Bestimmung der Kristallbeschaffenheit, der Polarisation und des Aschengehaltes vornehmen zu können und eine angemessene Ansichtsprobe zu erübrigen.

Vergleichende Kontrolle der belgischen und niederländischen Zuckerfabriken. Den ausführlichen Mitteilungen von F. Sachs (Z. Zucker. 1906, 834) seien folgende Mittelwerte der belgischen Zuckerfabriken auszugsweise entnommen (s. Tabelle S. 273). Der Nichtzuckerquotient entspricht der Menge Nichtzucker für 100 k Zucker, wobei 9 wirklicher Nichtzucker = 10 scheinbarer Nichtzucker gerechnet wurden. Das Rendement des Zuckers I. Produktes wurde berechnet, indem man von der Polarisation das fünffache des Sulfat-Aschengehaltes abzog. Die Menge und Zusammensetzung der reinen Füllmasse I. Produktes wurde berechnet, indem man den Zucker I. Produktes und die Füllmasse II. Produktes als zusammengemischt annahm, wobei stets ein Brix-Gehalt von 94,0 (spez. Gewicht 1,494 bei 60°) angenommen wurde. Der Salzquotient der Füllmasse wurde bestimmt, indem man die Polarisation durch den Aschengehalt dividierte. Als Anfangspunkt der Kontrolle wurde nicht die Rübe, sondern der Diffusionssaft betrachtet, indem man annahm, daß bei der Diffusion keine unbestimmbaren Verluste existierten. Als Verlust bei der Diffusion wurde der Zuckergehalt der Schnitzel multipliziert mit 1,2 betrachtet, um dadurch auch den Zuckergehalt der Abwässer zu berücksichtigen. Da die Diffusion in der Kontrolle nicht inbegriffen ist, sind hier kleine Fehler ohne Bedeutung. Man hat allgemein 12 Proz. Filterpressenschlamm angenommen, ausgenommen wenn die Fabriken eine andere Zahl angegeben hatten. (Vgl. Sucr. belge 34, 415; J. sucre 47, 22.)

Die Bestimmung der reduzierenden Stoffe in Zuckern mit Fehlingscher Lösung bespricht H. Pellet (Z. Zucker. 1906, 1012). G. Bruhns (Centr. Zucker. 1906, 968) die Haltbarkeit titrierter Permanganatlösungen.

Bedingungen für den Handel mit Rohzucker. Revidiert vom Ausschusse des Vereins der Deutschen Zuckerindustrie unter Zustimmung der beiden Abteilungen dieses Vereins, sowie des Deutschen Zucker-Exportvereins zu Magdeburg und des Vereins der am Zuckerhandel beteiligten Firmen in Hamburg, am 9. Februar 1906.

Preisbasis: Die Preisbasis versteht sich für reines erstes Produkt — Basis 88 Proz. Rendement. — Als reines erstes Produkt gelten auch solche Erstprodukte, welchen im Laufe der Fabrikation Abläufe zugesetzt sind. Dagegen werden solche Fabrikate, welche nach Fertigstellung mit Nachprodukten vermischt werden, nicht als reines erstes Produkt betrachtet.

	1892 bis 1893	1894 bis 1895	1896 bis 1897	1898 bis 1899	1900 bis 1901	1902 bis 1903	1903 bis 1904	1904 bis 1905
Analysen.								
ker in 100 k Rüben (Mittel)	11,88	12,12	13,24	15,13	14,53	14,85	14,13	15,50
ker in 1 hl Diffusionssaft	9,29	9,82	10,75	12,30	12,13	12,81	12,38	13,50
nheitsquotient des Diffusionssaftes . .	84,6	85,0	87,4	87,8	87,7	88,1	87,8	88,5
htzuckerquot. „ (für 100 Zucker)	16,4	15,9	12,9	12,5	12,6	12,2	12,5	11,7
ker in den Schnitzeln (Proz.) . . .	0,34	0,40	0,34	0,36	0,39	0,43	0,37	0,34
ker im Scheideschlamm (Proz.) . . .	0,75	0,88	0,80	1,08	0,66	0,87	0,80	0,89
arisation des Zuckers I. Produkt . .	95,8	95,7	95,8	95,7	95,0	94,9	95,6	95,8
idement „ „ . . .	90,3	60,0	90,6	90,3	88,4	88,5	90,1	90,8
Quantitäten.								
er Diffusionssaft für 100 k Rüben . .	123,5	118,5	119,4	119,4	115,8	111,9	110,6	112,0
er Füllmasse I. Prod. „ . .	8,71	8,90	9,60	11,04	10,56	10,65	10,17	11,28
ogr. „ „ . .	13,02	13,30	14,34	16,49	15,77	15,91	15,19	16,84
er Füllmasse II. Prod. „ . .	2,79	2,76	2,32	2,05	1,81	1,43	1,64	1,80
ogr. „ „ . .	4,14	4,09	3,43	3,04	2,67	2,11	2,42	2,63
ogr. Zucker I. Prod. „ . .	8,62	8,83	10,44	12,83	12,38	13,16	12,21	13,57
ogr. „ für 1 hl Füllmasse .	98,9	99,2	108,7	116,2	117,2	123,6	120,2	120,4
Chemische Buchhaltung								
cker im Diffusionssafte, für 100 k Rüben	11,47	11,64	12,84	14,69	14,05	14,33	13,69	15,12
cker in d. Füllmasse I. Pr. „	10,90	11,15	12,26	14,20	13,55	13,87	13,21	14,65
talverlust (exkl. Diffusion) „	0,57	0,49	0,58	0,49	0,50	0,46	0,48	0,47
bestimmb. Verl. „ „	0,46	0,38	0,48	0,36	0,40	0,36	0,38	0,36
Füllmasse I. Produkt.								
ez. Gewicht (bei 60° Temp.)	1,494	1,494	1,494	1,494	1,494	1,494	1,494	1,494
gen. Brix-Grade	94,0	94,0	94,0	94,0	94,0	94,0	94,0	94,0
cker (für 100 k)	83,7	83,8	85,5	86,1	85,9	87,2	87,0	87,0
inheitsquotient	89,1	89,2	90,9	91,6	91,4	92,7	92,6	92,5
chtzuckerquotient (für 100 Zucker) . .	11,0	10,9	9,0	8,2	8,5	7,1	7,2	7,3
chengehalt	3,69	3,79	2,84	2,60	2,72	2,35	2,46	2,20
lzquotient	22,7	22,1	30,1	33,1	31,6	37,2	35,5	39,5
kalinität (mit Rosolsäure)	0,08	0,09	0,09	0,07	0,07	0,05	0,05	0,05
„ (mit Phenolphthalein) . . .	—	—	0,04	0,04	0,04	0,03	0,02	0,02
lk	0,06	0,06	0,06	0,06	0,05	0,04	0,04	0,07
ganische Stoffe	5,6	5,4	4,8	4,5	4,6	3,8	3,8	4,1
Füllmasse II. Produkt.								
ez. Gewicht (bei 60° Temp.)	1,483	1,484	1,478	1,481	1,478	1,476	1,473	1,471
gen. Brix-Grade	92,5	92,7	91,8	92,8	91,9	91,6	91,2	90,9
cker (für 100 k)	66,4	66,1	65,7	63,3	63,4	64,2	63,9	62,8
inheitsquotient	71,8	71,3	71,5	68,5	69,0	70,0	70,1	69,1
chengehalt	9,35	9,90	8,72	9,56	9,81	9,53	9,86	8,97
lzquotient	7,10	6,68	7,54	6,62	6,46	6,74	6,48	7,00
kalinität (mit Rosolsäure)	0,20	0,23	0,21	0,18	0,21	0,19	0,19	0,17
„ (mit Phenolphthalein) . . .	—	—	0,09	0,07	0,12	0,12	0,08	0,06
alk	0,14	0,15	0,16	0,16	0,15	0,13	0,15	0,27
rganische Stoffe	14,1	14,0	14,8	16,5	15,8	15,1	14,7	16,3
assergehalt	10,1	9,8	10,8	10,6	10,9	11,1	11,5	11,9

Rendementsberechnung: Die Ermittelung des Rendements findet in der Weise statt, daß von der Polarisation des Zuckers der fünffache Aschengehalt in Abzug gebracht wird. Mit Anwendung eines Melasseentzuckerungsverfahrens (Saccharatverfahren und Osmose) gewonnene Produkte erleiden einen Extraabzug von 1 Proz. Rendement — sofern sie bei der Anstellung nicht als solche bezeichnet sind.

Die Titrageprozente werden auf- und absteigend mit $12^1/_2$ Pfg. für 50 k verrechnet. Grade über 92 werden, wenn nichts anderes vereinbart ist, nicht bezahlt. Bruchteile von Graden werden nach Verhältnis berechnet. Lieferungen unter 86 Grad auskommend, kann der Käufer zurückweisen.

Bei Doppelanalysen gilt der Durchschnitt beider Analysen, auch wenn eine derselben über 92 bez. unter 86 Grad Rendement auskommt.

Kaufproben: Bei Verkäufen nach Probe darf die Lieferung in Farbe und Korn nicht wesentlich von der Probe abweichen.

Invertzucker: Zucker, welche 0,05 Proz. oder mehr Invertzucker zeigen, sind nicht als normale Lieferungsware zu betrachten, und hat der Käufer das Recht, solche zurückzuweisen. Versteht er sich aber zu deren Annahme, so ist er berechtigt, den Invertzucker fünfmal von dem Rendement zu kürzen; Invertgehalt unter 0,05 Proz. soll unberücksichtigt bleiben. Saure Reaktion (Indicator Phenolphthalein) berechtigt zu einem Abzuge von 0,25 vom Rendement bei geringerem Invertgehalt als 0,05 Proz. und zwar auch bei 0-Invert.

Für diejenigen Quantitäten, welche infolge der vorstehenden Bestimmungen vom Käufer zurückgewiesen werden, hat Verkäufer in lieferungsfähiger Ware Ersatz zu leisten.

Ist ihm dieser Ersatz in eigener Ware nicht möglich, so darf er selbigen auch in anderem Fabrikate unter Wahrung der Frachtparität bewirken, vorausgesetzt, daß dasselbe lieferungsfähig und von gleicher Qualität in Farbe und Korn ist.

Verpackung: Der Preis versteht sich im allgemeinen ohne Sack. Jeder Sack ist auf 100 k Netto zu verwiegen. Liefert der Käufer die Säcke, so sind dieselben frachtfrei als Frachtgut und zwar bei Promptgeschäften sofort bei Abschluß des Geschäfts, dagegen bei Lieferungsgeschäften spätestens 8 Tage vor dem bedungenen Lieferungstermine dem Verkäufer zuzusenden. Wünscht der Verkäufer die Zusendung der Säcke als Eilgut, so hat er den Unterschied zwischen Eilgutfracht und gewöhnlicher Fracht zu tragen. Wird mit Sack gehandelt, so hat der Verkäufer, wenn nichts anderes vereinbart ist, gute haltbare Säcke zu verwenden, die nicht weniger als 800 g wiegen.

Für richtige und rechtzeitige Abschreibung der Deponatscheine für Transitsäcke haftet Käufer, vorausgesetzt, daß vom Verkäufer die erforderlichen Papiere rechtzeitig eingesandt werden.

Zahlung: Die Zahlung hat je nach Vereinbarung in Dreimonats-Accept oder gegen Kassa binnen 8 Tagen vom Datum der Faktura ab gerechnet, unter Abzug von 1 Proz. über Reichsbankdiskont für 3 Monate zu erfolgen. Als Diskontsatz gilt der am Nachmittag der Probenahme notierte offizielle Satz der Reichsbank. Die Faktura ist von dem Tage zu datieren, an welchem die zur Berechnung kommende Partie von mindestens 500 Sack verladen ist, spätestens aber 3 Tage nach dem Tage der Probenahme. Bei Zucker, dessen Verladung auf Wunsch oder Verschulden des Käufers oder dessen Spediteurs verschoben wird, gilt der Tag der Probenahme.

Promptzucker ist innerhalb 8 Tagen zu liefern bez. abzunehmen.

Probenahme und Analysen-Ermittelung: Die Probenahme findet nach Vereinbarung statt; wenn nichts vereinbart ist, durch einen vereideten Probenehmer, dessen Wahl dem Käufer zusteht. Die Kosten der Probenahme trägt der Käufer.

Die Analysen sind auf Zucker, Wasser, Asche, sowie auf Invertzucker und Alkalität mit Phenolphthalein vorzunehmen. Sowohl Käufer als Verkäufer haben bis zur Probenahme das Recht, Doppelanalyse zu verlangen. In diesem Falle bestimmen Käufer und Verkäufer je einen vereideten Handelschemiker und kommt der Durchschnitt beider Untersuchungen zur Berechnung.

Weichen die beiden Analysen 0,4 Proz. oder mehr im Rendement voneinander ab, so tritt eine Schiedsanalyse ein und wird dann der Durchschnitt der beiden Analysen, die einander am nächsten kommen, der Berechnung zu Grunde gelegt.

Liegt die Schiedsanalyse genau in der Mitte zwischen den beiden ersten Analysen, so ist die Schiedsanalyse allein maßgebend.

Die Schiedsanalysen sind ausschließlich durch das Institut für Zuckerindustrie, Berlin N. 65, Amrumerstraße, vorzunehmen.

In allen Fällen, in denen die Analysen voneinander abweichen, hat die Schiedsanalyse nach diesen Bestimmungen zu erfolgen. Dieselbe ist immer nur auf die Punkte auszudehnen, in welchen Differenzen bei den ersten Analysen vorliegen.

Bei einfacher Analyse fallen die Kosten derselben dem Verkäufer zur Last. Bei Doppelanalyse bezahlen Käufer und Verkäufer je eine Analyse; die Kosten der Schiedsanalyse werden von beiden Teilen je zur Hälfte getragen.

Wenn eine dritte Untersuchung notwendig ist, so sollen Berechnung und Bezahlung trotzdem vorläufig auf Grund der beiden ersten Untersuchungen erfolgen.

Schiedsspruch: Alle Streitigkeiten werden durch Schiedsspruch eines der bestehenden Syndikate zur Schlichtung von Streitigkeiten im Zuckerhandel, welches im Schlußschein zu benennen ist, endgültig unter Ausschluß des Rechtsweges erledigt.

Diese Bedingungen treten mit dem 1. September 1906 — an Stelle des bisherigen, seit 1. Januar 1901 gültigen — in Kraft.

Statistik.

Zucker-Gewinnung und -Besteuerung im deutschen Zollgebiet während des Betriebsjahres 1. September 1905 bis 31. August 1906.

(Vgl. J. 1905, 236.)

Betriebsergebnisse der Zuckerfabriken.

Verwaltungs-Bezirke	Zahl der im Betrieb gewesenen Fabriken	Es sind im Betriebsjahre 1905/06 (1. Sept. 1905 bis 31. Aug. 1906) verarbeitet worden: Rohe Rüben	Rohzucker	Verbrauchszucker	Zucker-Abläufe: im ganzen	Zucker-Abläufe: Hiervon wurden entzuckert mittels der Strontian-Verfahren
						a) Rüben-
Ostpreussen	2	520 620	20	—	—	—
Westpreussen	19	9 263 047	—	—	—	—
Brandenburg	13	6 579 588	—	—	—	—
Pommern	11	8 189 705	—	—	—	—
Posen	20	17 861 222	34 091	—	—	—
Schlesien	52	20 226 513	816 131	4 999	17 170	—
Prov. Sachsen	108	42 156 768	952 056	289	20 306	—
Schleswig-Holstein	2	269 550	—	—	—	—
Hannover	42	12 806 801	18 515	—	—	—
Westfalen	5	1 339 904	—	—	—	—
Hessen-Nassau	2	660 900	—	—	—	—
Rheinland	10	6 093 267	221 504	5 774	56 889	—
Königreich Preussen	286	125 967 870	2 042 317	11 062	94 365	—
Bayern	3	1 331 183	190 222	512	—	—
Sachsen	4	1 579 371	28 489	258	—	—
Württemberg	4	867 310	195 935	30 806	—	—
Baden und Elsass-Lothringen	2	835 032	309 449	—	—	—
Hessen	5	1 758 004	24 616	29 004	—	—
Mecklenburg	11	6 408 696	1	—	—	—
Thüringen	7	2 588 019	—	—	15 475	—
Braunschweig	30	8 333 065	7 146	439	11 253	—
Anhalt	24	7 666 229	9 201	—	—	—
Zusammen 1905/1906	376	157 334 779	2 807 386	122 081	121 093	—
Dagegen 1904/1905	374	100 712 115	1 887 886	129 856	80 625	—
						b) Zucker-
Westpreussen und Pommern	3	—	2 025 433	7 165	—	—
Schlesien	3	—	506 588	6 199	—	—
Prov. Sachsen	9	—	5 435 922	—	—	—
Schleswig-Holstein	2	—	979 223	1 273	—	—
Hannover	2	—	21 572	—	—	—
Westfalen	2	—	30 793	694	—	—
Rheinland	8	—	791 434	6 776	—	—
Königreich Preussen	29	—	9 790 965	22 107	—	—
Bayern	2	—	1 105 221	—	—	—
Sachsen	3	—	10 859	36 948	—	—
Braunschweig	5	—	566 124	5 400	—	—
Baden und Thüringen	2	—	55 678	—	—	—
Anhalt und Hamburg	2	—	1 006 158	215	—	—
Zusammen 1905/1906	43	—	12 535 005	64 670	—	—
Dagegen 1904/1905	48	—	9 211 875	92 880	—	—
						c) Melasse-Ent-
Königr. Preussen (Schlesien, Sachsen, Hannover)	3	—	89 871	—	984 353	984 353
And. B.-Staaten: Braunschweig, Thüringen, Anhalt	3	—	591 242	47 320	1 121 255	1 121 255
Zusammen 1905/1906	6	—	681 113	47 320	2 105 608	2 105 608
Dagegen 1904/1905	6	—	542 858	21 342	1 949 034	1 949 034
						Zucker-Fabriken
Im deutschen Zollgebiet	425	157 334 779	16 023 504	234 071	2 226 701	2 105 608
Dagegen im Vorjahre	428	100 712 115	11 642 619	244 078	2 029 659	1 949 034

(Mengen in hk = 100 k.)

Es sind im Betriebsjahre 1905/1906 (1. Sept. 1905 bis 31. Aug. 1906) gewonnen worden							
	Verbrauchszucker						
Rohzucker aller Produkte	Kristall-zucker	granulierter Zucker	Brot-zucker	Platten-, Stangen- und Würfel-zucker	gemahlene Raffinade	gemahlener Melis	Zusammen (einschl. Zuckerwaren)
zucker-Fabriken.							
77 581	206	—	—	—	—	—	206
1 238 545	49 501	—	—	—	—	3 318	52 819
944 328	64	—	—	—	4 902	—	5 208
1 214 756	9 556	375	—	—	—	8 067	17 998
2 516 118	3 813	—	—	—	18 159	22 861	160 744
2 593 576	84 125	308 884	66 827	115 171	398 560	142 545	1 205 053
5 806 664	370 936	582 729	1	39 502	60 149	245 181	1 268 702
42 341	135	1	—	—	—	—	136
1 701 327	176 677	—	—	742	17 731	—	195 972
109 092	76 659	—	—	2 493	—	—	79 152
92 497	755	—	—	—	—	—	755
664 376	122 368	—	10 155	127 486	30 956	—	319 058
17 001 201	894 796	841 989	76 983	285 394	525 457	421 972	3 305 798
190 087	22 840	—	55 995	62 986	6 212	13 246	163 288
199 021	69	—	—	—	3 041	38 257	48 988
123 095	25 001	—	72 004	66 388	28 142	2 377	247 258
6 086	87 734	—	85 650	136 859	41 821	—	352 251
173 086	78 948	—	—	5 724	17 029	—	110 641
369 363	39 746	14 202	—	—	—	4 714	58 662
374 047	16 311	—	—	—	—	1 765	18 076
1 148 092	43 874	—	—	1 396	5 000	—	50 270
996 770	16 686	77 653	27 361	—	395	27 496	152 746
21 080 848	1 226 005	933 844	317 993	558 747	627 197	509 827	4 508 978
13 547 088	812 985	475 171	291 086	388 561	549 170	375 561	3 163 396
Raffinerien.							
21 706	2 135	937 085	151 552	123 177	250 558	317 153	1 820 174
9 125	—	78 778	86 809	13 111	135 965	125 407	442 824
34 441	923 840	1 543 169	346 586	704 971	295 389	633 660	4 813 513
—	14 506	300 405	40 234	192 135	67 533	193 298	867 368
—	—	—	—	—	—	—	18 169
—	—	156	—	—	—	—	24 968
—	98 159	174 612	78 791	179 270	94 570	15 878	701 412
65 272	1 038 640	3 034 155	698 952	1 212 664	844 010	1 284 891	8 688 428
—	123 396	—	163 594	507 591	124 586	4 103	1 008 653
—	1 139	4 819	987	6	377	24	40 536
2 147	147 446	8 366	112 832	38 255	84 779	113 921	513 720
—	15 100	—	12 635	12 912	8 884	654	52 429
—	63 584	488 946	70 892	94 745	43 225	126 698	397 028
67 419	1 389 355	3 536 286	1 059 892	1 866 173	1,106 361	1 580 291	11 200 789
37 227	567 509	2 649 280	1 053 926	1 454 281	1 174 112	1 140 204	8 468 569
zuckerungs-Anstalten.							
62 597	345 559	—	—	—	—	77 218	422 777
68 615	297 091	21 370	43 622	100 012	55 522	425 222	978 089
131 212	642 650	21 370	43 622	100 012	55 522	502 440	1 400 866
91 346	612 907	4 356	17 330	52 713	48 038	472 416	1 220 815
überhaupt.							
21 279 479	3 258 010	4 491 500	1 421 507	2 524 932	1 789 080	2 542 553	17 110 632
13 675 661	1 993 401	3 129 307	1 362 342	1 895 555	1 771 320	1 988 181	[illegible]

Verarbeitung von Rüben zur Zuckergewinnung.

Verwaltungs-Bezirke	Zahl der Betriebe	Dampfmaschinen		An Rüben wurden im Betriebsjahre 1905/1906 verarbeitet	Durchschnittliche Rübenernte auf 1 ha	An Rohzucker wurden gewonnen		Zur Herstellung von 1 k Rohzucker waren Rüben erforderlich
		Zahl	Pferdestärken			im ganzen	durchschnittlich auf 1 hk Rüben	
				t	hk	t	k	k
Ostpreußen . . .	2	27	684	52 062	275	7 779	14,94	6,69
Westpreußen . .	19	300	8 230	926 305	317	129 723	14,00	7,14
Brandenburg . . .	13	201	5 225	657 959	354	95 011	14,44	6,93
Pommern	11	218	7 108	818 971	320	123 475	15,08	6,63
Posen	20	419	14 499	1 786 122	346	266 063	14,90	6,71
Schlesien	52	758	22 432	2 022 651	323	311 084	15,38	6,50
Prov. Sachsen . .	108	1647	35 853	4 215 675	358	626 396	14,86	6,73
Schleswig-Holstein .	2	23	340	26 955	330	4 249	15,76	6,34
Hannover	42	628	15 082	1 280 680	313	190 056	14,84	6,74
Westfalen	5	75	2 468	133 990	277	19 704	14,71	6,80
Hessen-Nassau . .	2	40	655	66 090	304	9 334	14,12	7,08
Rheinland	10	199	5 214	609 327	317	79 096	12,98	7,70
Königreich Preußen	286	4535	117790	12 596 787	336	1861970	14,78	6,77
Bayern	3	43	2 230	133 118	283	18 072	13,58	7,37
Sachsen	4	63	1 545	157 937	323	22 467	14,23	7,03
Württemberg . . .	4	63	1 802	86 731	308	11 211	12,92	7,74
Baden und Elsaß-Lothringen . . .	2	19	600	83 503	310	8 914	10,67	9,37
Hessen	5	54	2 271	175 800	286	23 918	13,61	7,35
Mecklenburg . . .	11	183	6 145	640 870	319	93 454	14,58	6,86
Thüringen . . .	7	87	2 142	258 802	338	39 413	15,23	6,57
Braunschweig . .	30	433	9 709	833 307	323	119 631	14,36	6,97
Anhalt	24	371	8 313	766 623	355	115 729	15,10	6,62
Überhaupt im deutschen Zollgebiete 1905/1906 . . .	376	5851	152547	15 733 478	334	2314779	14,71	6,80
Dagegen 1904/1905 .	374	5733	144411	10 071 212	242	1 503 036	14,92	6,70

Grosshandelspreise von Zucker und Melasse im Betriebsjahre 1905/1906.

(Preise für Rohzucker ohne, für Verbrauchszucker mit Verbrauchsabgabe.)

Handels-Plätze und Sorten	1905		1906				Im Durchschnitt	
	September	November	Januar	März	Mai	Juli	1905/06	1904/05
Rohzucker (88 Proz. Ausbeute) — 1 hk in Mark.								
Braunschweig, Korn- . . .	17,38	15,90	15,93	16,20	15,75	16,48	16,19	25,74
Köln, heller Korn-	18,40	17,38	17,44	17,80	17,40	17,97	17,79	26,71
Magdeburg I Erzeugnis Korn-	16,70	15,88	15,90	16,18	15,82	16,40	16,21	25,15
Stettin	17,25	16,20	16,25	16,75	16,25	17,15	16,73	25,76
Verbrauchszucker — 1 hk in Mark.								
Braunschweig, ff. Melis (Brot)	—	—	—	—	—	—	—	47,74
Köln, mit kleinen Etiketten	42,50	38,20	37,75	37,87	37,65	38,12	38,59	48,50
Magdeburg I (Brot) . . .	38,50	36,00	35,46	36,05	36,00	36,78	36,45	45,81
Stettin I (Brot)	39,00	37,50	37,25	37,50	37,00	37,75	37,67	47,46
Melasse — 1 hk in Mark.								
Magdeburg zu Brennzwecken	5,90	5,58	6,05	5,23	4,84	4,51	5,31	8,43

Zahl, Einrichtung und Arbeitszeit der Rübenzuckerfabriken des deutschen Zollgebiets, Gewinnung und Verarbeitung der Rüben.

Betriebsjahre	Zahl der im Betrieb gewesenen Fabriken	In denselben wurden Dampfmaschinen betrieben		Von den Fabriken gewannen den Saft mittels		An Rüben wurden verarbeitet	In einer 12stündigen Arbeitsschicht wurden Rüben verarbeitet	Aus den verarbeiteten Rüben wurde gewonnen Rohzucker aller Produkte	Zur Herstellung von 1 k Rohzucker waren an Rüben erforderlich
		Zahl	mit zusammen Pferdestärken	Diffusion	anderer Verfahren	hk	hk	hk	k
1886/87	401	4276	58 770	397	4	83 066 712	1144	9 856 278	8,43
1887/88	391	4292	58 825	387	4	69 639 606	1163	9 106 984	7,65
1888/89	396	4363	60 318	393	3	78 961 830	1183	9 445 046	8,36
1889/90	401	4509	63 753	398	3	98 226 352	1285	12 136 892	8,09
1890/91	406	4716	68 691	403	3	106 233 194	1342	12 844 853	8,27
1891/92	403	4879	73 221	400	3	94 880 022	1450	11 443 676	8,29
1892/93	401	5122	81 596	401	—	98 119 397	1574	11 718 430	8,37
1893/94	405	5256	87 421	405	—	106 443 515	1682	13 166 646	8,10
1894/95	405	5324	94 952	405	—	145 210 295	1811	17 668 051	8,23
1895/96	397	5320	97 977	397	—	116 728 164	1965	15 375 220	7,63
1896/97	399	5446	105 788	399	—	137 216 014	1996	17 388 846	7,90
1897/98	402	5563	114 211	402	—	136 978 915	2159	17 552 287	7,80
1898/99	402	5630	120 465	402	—	121 506 422	2146	16 270 718	7,48
1899/1900	399	5645	126 349	399	—	124 393 014	2208	16 912 576	7,37
1900/1901	395	5738	128 772	395	—	132 539 089	2268	18 747 150	7,07
1901/1902	395	5789	134 567	395	—	160 128 668	2451	21 823 605	7,34
1902/03 (13 Mon.)	393	5811	138 020	393 [1])	—	112 709 776	2320	16 454 435	6,85
1903/1904	384	5824	140 295	384 [2])	4	126 770 989	2575	18 224 910	6,96
1904/1905	374	5733	144 411	374 [3])	7	100 712 115	2536	15 030 358	6,70
1905/1906	376	5851	152 547	376 [4])	8	157 334 779	2614	23 147 792	6,80

1) Bei einer Fabrik ²/₃ Diffusion, ¹/₃ Steffensches Reinsaftverfahren. — 2) In vier Fabriken ist neben dem Diffusionsverfahren Steffensches Brühverfahren. — 3) Neben dem Diffusionsverfahren in zwei Fabriken Preßverfahren, in fünf Fabriken Steffensches Brühverfahren. — 4) Steffensches Brühverfahren in acht Fabriken.

Gewinnung, Einfuhr, Ausfuhr, Verbrauch und Abgabenertrag von Zucker. (Mengen in hk = 100 k.)

Betriebsjahre	Zahl der			In diesen Betriebsanstalten wurde im ganzen gewonnen, in Rohzucker berechnet	Einfuhr von Zucker aus dem Auslande in Rohzucker berechnet	Ausfuhr nach dem Auslande		Nach Abzug der Ausfuhr von der Gewinnung verbleiben für den inländischen Verbrauch mit Berücksichtigung der Einfuhr, in Rohzucker berechnet
	Rübenzuckerfabriken	Zuckerraffinerien	Melasse-Entzuckerungsanstalten			in Rohzucker berechnet	Sirup und Melasse	
1895/1896	397	55	6	16 370 573	14 215	9 581 284	400 113	6 803 504
1896/1897	399	51	6	18 212 232	15 325	12 375 214	260 450	5 852 343
1897/1898	402	50	6	18 443 996	12 988	10 418 012	65 768	8 038 972
1898/1899	402	49	6	17 224 291	12 003	10 102 977	68 621	7 133 317
1899/1900	399	48	6	17 954 785	12 389	9 761 645	48 593	8 205 529
1900/1901	395	47	6	19 791 183	13 473	11 442 508	14 969	8 362 153
1901/1902	395	46	6	23 022 464	19 195	12 164 864	30 682	10 876 795
1902/1903	393	45	6	17 890 700	21 409	11 791 195	81 158	6 120 914
1903/1904	384	46	6	19 211 365	68 623	8 736 234	19 521	10 543 754
1904/1905	374	48	6	16 054 378	64 067	7 665 208	12 631	8 453 237
1905/1906	376	43	6	24 007 711	29 670	11 453 139	31 990	12 584 242

Betriebsjahre	Bevölkerungs-Ziffer für die Mitte des Betriebsjahres	Auf den Kopf der Bevölkerung entfallen in Rohzucker berechnet: inländischer Zucker	Auf den Kopf der Bevölkerung entfallen in Rohzucker berechnet: inländischer und ausländischer Zucker	Gesamter Abgabenertrag: Verbrauchsabgabe (Zuckersteuer u. Zuschlag) und zurückgezahlte Ausfuhrzuschüsse und Steuervergütungen	Gesamter Abgabenertrag: Zölle	Gesamter Abgabenertrag: Zusammen	Gesamter Abgabenertrag: Hiervon ab: Steuervergütungen und Ausfuhr-Zuschüsse	Gesamter Abgabenertrag: Bleibt Reinertrag der Abgaben	Gesamter Abgabenertrag: Auf den Kopf der Bevölkerung
		k	k	1000 Mk.					Mk.
1895/96	52 569 000	12,32	12,34	121 558	550	122 108	18 407	103 701	1,97
1896/97	53 254 000			111 946	510	112 456	25 562	86 894	1,63
1897/98	54 168 000	13,05	13,07	137 085	445	137 530	36 659	100 871	1,86
1898/99	54 938 000	13,76	13,78	143 644	416	144 060	34 827	109 233	1,99
1899/00	55 835 000	15,21	15,23	159 565	429	159 994	33 270	126 724	2,27
1900/01	56 697 000	13,65	13,67	146 685	456	147 141	31 450	115 691	2,04
1901/02	57 478 000	12,94	12,97	143 618	714	144 332	40 739	103 593	1,80
1902/03	58 512 000	13,84	13,88	154 163	776	154 939	37 346	117 593	2,01
1903/04	59 432 000	19,02	19,13	141 699	1 219	142 918	13 211	129 707	2,18
1904/05	60 131 000	15,96	16,07	121 177	615	121 792	58	121 734	2,02
1905/06	61 048 000	18,44	18,49	141 129	535	141 664	77	141 587	2,32

Die Hauptergebnisse der 10 Betriebsjahre 1896/97 bis 1905/06 (nach D. Zucker. 1906, 1613).

Betriebsjahr	Fabriken in Betrieb	Rübenanbau	Ertrag für 1 ha	Rübenverarbeitung	Zuckerproduktion in Rohzuckerwert	Melasseproduktion	Verbrauch: in Rohzuckerwert einschl. der eingeführten Mengen	Verbrauch: f. 1 Kopf der Bevölkerung	Magdeb. Durchschnittspreise für 88 Proz. Rendement, ohne Ausfuhrvergütung	Nettoertrag an Steuer und Zoll
		ha	hk	hk	hk	hk	hk	k	Mk. für 1 hk	1000 Mk.
1896/97	399	424 881	323	137 216 014	17 388 846 *823 386 18 212 232	4 307 782	5 618 820	10,53	17,10	86 894
1897/98	402	437 174	313	136 978 915	17 552 287 *891 709 18 443 996	4 585 436	7 082 375	13,07	18,22	100 871
1898/99	402	426 458	285	121 506 422	16 270 718 *953 573 17 224 291	4 142 112	7 570 983	13,78	20,05	109 233
1899/00	399	426 732	292	124 393 014	16 912 576 *1 042 209 17 954 785	4 117 796	8 503 034	15,23	19,39	126 724
1900/01	395	447 606	296	132 539 085	18 747 150 *1 044 032 19 791 182	4 360 890	7 753 157	13,67	18,25	115 691
1901/02	395	478 749	334	160 128 668	21 823 605 *1 198 858 23 022 463	4 846 814	7 454 396	12,97	13,31	108 593
1902/03	393	427 644	264	112 709 776	16 288 102 *1 218 594 17 506 696	4 142 369	7 887 763	13,51	15,00	112 932
1902/03 für 13 Monate	393	427 644	264	112 709 776	16 454 435 *1 436 265 17 890 700	4 357 964	8 119 528	13,88	15,08	117 593
1903/04	384	416 877	304	126 770 989	18 224 910 *986 455 19 211 365	3 878 073	11 371 886	19,13	17,38	129 707
1904/05	374	416 714	242	100 712 115	15 030 358 *1 024 020 16 054 378	3 668 602	9 660 139	16,07	25,15	121 734
1905/06	376	468 474	336	157 264 251	23 117 458 *826 988 23 944 446	4 455 720	11 219 377	18,5	16,21	139 321

Die mit * bezeichneten Zahlen geben die Produktion der Raffinerien und selbständigen Melasseentzuckerungsanstalten abzüglich des Einwurfs an.

Die Verarbeitungskosten der Zuckerrüben in Deutschland bespricht **E. Glanz** (Z. Zucker. 1906, 45). Wenn man die berechneten Durchschnittskosten für Arbeitslohn und Gehalt, für Brennmaterial und für Rüben, sowie den Erlös aus den gesamten Fabrikationsprodukten auf die gesamte Menge der in den letzten 9 Betriebsjahren in Deutschland verarbeiteten Rüben ausdehnt, so erhält man die in nachfolgender Tabelle ausgeführten Summen:

	Verarbeitete Rüben	Arbeitslohn und Gehalt für 1 hk Rüben	Gesamtsumme für Arbeitslohn und Gehalt	Brennmaterial für 1 hk Rüben	Gesamtsumme für Brennmaterial	Für 1 hk Rüben wurden bezahlt	Für die gesamte Rübenmenge wurden bezahlt	Erlös aus den Produkten von 1 hk Rüben	Gesamtumsatzsumme der Rübenzuckerfabriken
	hk	Pfg.	Mk.	Pfg.	Mk.	Mk.	Mk.	Mk.	Mk.
1897/98	136 978 902	21	28 765 573	15	20 546 838	1,78	243 822 477	2,68	367 103 505
1898/99	121 506 422	23,4	28 432 502	15,8	19 198 014	1,93	234 506 194	3,02	366 949 394
1899/1900	124 393 014	25,0	31 098 253	17,5	21 768 777	1,929	239 954 124	3,0	373 179 042
1900/1901	132 522 911	23,4	31 010 361	18,92	25 078 334	2,028	268 756 464	3,08	408 170 631
1901/1902	160 128 668	22	35 228 306	18,70	29 949 691	1,76	281 826 455	2,57	411 530 676
1902/1903	112 709 780	27	30 431 640	19,4	21 865 697	1,91	215 275 680	3,062	345 117 346
1903/1904	127 065 267	22	27 954 358	17	21 601 095	1,766	224 397 262	2,682	340 589 046
1904/1905	100 712 120	25,50	25 681 591	16,66	16 778 639	2,222	223 782 331	3,510	353 499 541
1905/1906	157 334 780	21	33 040 304	16,20	25 488 234	1,888	297 048 064	2,74	431 097 297

Produktion und vorläufige Produktionsschätzungen in t:

	1906/1907	1905/1906	1904/1905	1903/1904
Deutschland	2 200 000	2 400 800	1 605 400	1 921 100
Österreich	1 334 100	1 495 500	881 500	1 158 800
Frankreich	731 900	1 076 200	614 800	794 400
Rußland	1 450 200	1 012 400	930 600	1 160 700
Belgien	279 200	327 800	170 800	202 800
Holland	176 400	205 100	136 600	123 500
Schweden	157 700	122 400	84 100	107 300
Dänemark	66 000	67 000	44 900	47 000
Andere Länder	235 000	222 500	200 000	230 000
Europ. Rübenzucker zusammen	6 630 500	6 929 700	4 668 700	5 745 600
Rohrzuckerernten . . . . . (Willett & Gray)	4 936 500	4 924 700	4 594 500	4 234 200
Vereinigte Staaten Rübenzucker (Willett & Gray)	395 000	283 700	209 700	208 100
Zusammen	11 962 000	12 138 100	9 472 900	10 187 900

Durchschnittliche Leistungsfähigkeit der Zuckerfabriken in den verschiedenen Produktionsstaaten. Das „Bulletin du Syndicat des fabricants de sucre de France" veröffentlicht eine Zusammenstellung über die Durchschnittsproduktion an Zucker der Zuckerfabriken während 1905/06, die die D. Zucker. 1906, 1623 mit kleinen von der „Sucrerie belge" vorgenommenen Änderungen wiedergibt:

Europa	Zahl der Fabriken	Gesamt-produktion (Rohwert)	Produktion einer Fabrik
		t	t
Dänemark	7	66 500	9500
Niederlande	28	205 100	7320
Österreich-Ungarn . . .	206	1 492 700	7240
Schweden	19	133 000	7000
Deutschland	376	2 394 400	6370
Rumänien	5	31 500	6300
Frankreich	291	1 076 200	3700
Rußland	277	968 500	3500
Belgien	94	327 800	3480
„ mit Saftstationen .	107	327 800	3060
Italien	32	100 000	3130
Spanien (Rübenzucker) .	30	76 000	2530
„ (Rohrzucker) . .	17	17 000	1000
Außer Europa			
Kuba	180	1 200 000	6670
Java	173	993 900	6320
Vereinigte Staaten (Rübenzucker)	54	283 700	5250

Wert des Zuckerverbrauches pro Kopf der Bevölkerung, Verkaufspreis und Steuer pro Kopf im Jahre 1904. Das französische Bulletin für vergleichende Statistik und Gesetzgebung enthält hierüber folgende Angaben:

	Konsum pro Kopf	Verkaufspreis	Steuern
England	40,71	0,55	0,100 Frcs.
Vereinigte Staaten . .	31,49	0,44	0,100 „
Schweiz	26,41	0,50	0,075 „
Dänemark	25,77	0,70	0,069 „
Deutschland	19,12	0,65	0,075 „
Schweden	18,79	0,85	0,326 „
Norwegen	18,97	0,74	0,270 „
Holland	17,68	1,00	0,570 „
Frankreich	15,70	0,74	0,270 „
Belgien	15,63	0,70	0,200 „
Österreich-Ungarn . .	8,87	0,84	0,390 „
Rußland	7,55	0,75	0,299 „
Portugal	7,19	0,84	0,080 „
Spanien	4,66	0,85	0,253 „
Griechenland	4,45	1,00	0,575 „
Türkei	3,74	0,45	0,035 „
Italien	3,25	1,44	0,700 „
Serbien	3,12	0,80	0,330 „

Entwickelung der Rübenzuckerproduktion in Italien:

	Anzahl der arbeitenden Fabriken	Erzeugung
1888/89	1	4 475 hk
1890/91	1	7 884
1892/93	2	10 655
1894/95	2	20 898
1896/97	2	22 996
1898/99	4	59 724
1899/1900	13	231 158
1900/01	28	601 254
1901/02	33	742 989
1902/03	33	954 091
1903/04	33	1 308 606
1904/05	32	783 807
1905/06	32	919 220

Rohrzucker u. dgl.

Koloniale Zuckerindustrie bespricht sehr eingehend E. O. v. Lippmann (Z. Zucker. 1906, 701). Nach Prinsen-Geerligs betrug um die Mitte des vorigen Jahrhunderts die Gesamtproduktion an Zucker 1,5 Millionen Tonnen, davon waren 1,3 Millionen Rohrzucker, also etwa 86 Proz. Von da ab begann die Menge des Rohrzuckers prozentisch abzunehmen, und erreichte ihren Tiefpunkt i. J. 1899; damals war die Gesamtproduktion der Erde gestiegen auf 7,2 Millionen Tonnen und von diesen waren nur mehr 2,2 Rohrzucker, also bloß 31 Proz. Seither ist ein rasches Ansteigen zu verzeichnen, und 1904/05 betrug die Weltproduktion 10,5, die Rohrzuckerproduktion 4,7 Millionen Tonnen, demnach 45 Proz. des Ganzen. Seit 1899 ist also mehr wie eine Verdoppelung der Menge des Kolonialzuckers eingetreten. Selbstverständ-

lich sind bei diesen Aufstellungen gar nicht berücksichtigt jene Gebiete, über die man eine Statistik nicht besitzt, das ist in erster Linie China, in zweiter Linie Ostindien. Die Produktion Ostindiens, abgesehen von dem geringen Export, wird geschätzt auf Mengen, die zwischen 2 bis 3 Millionen Tonnen schwanken; sie gilt übrigens für recht wechselnd, und es kommen, wie z. B. im letzten Jahre, starke Mindereraten vor, die dann einen Zustrom europäischen Zuckers im Gefolge haben, speziell auch einen solchen weißen Zuckers, dessen bessere Qualitäten ohnehin seitens der wohlhabenden Klassen der indischen Bevölkerung in zunehmendem Maße verbraucht werden. Für das abgelaufene Betriebsjahr ist die Gesamtmenge des erzeugten Rohrzuckers auf 5 Millionen Tonnen geschätzt. Die bekannten Produktionsländer liefern (je 1000 t):

Surinam	13	Demerara	115
Englisch-Indien (Export)	15	Argentinien	135
Jamaika	18	Peru	150
Martinique	25	Queensland	162
Süd- und Mittel-Amerika	26	Portorico	170
Spanien (nur Rohrzucker)	28	Antillen	175
Réunion	30	Mauritius	200
Guadeloupe	36	Brasilien	275
Ägypten	65	Luisiana	320
Australien und Inseln	75	Hawaii	370
Mexiko	105	Java	1000
Philippinen	110	Kuba	1100

Es werden dann ausführlich die Gestehungskosten u. s. w. des Rohrzuckers besprochen.

Die chemische Selektion des Zuckerrohrs bespricht J. D. Kobus (Österr. Zucker. 1906, 784). Nach seinen Versuchen wechseln verschiedene Stengel derselben Pflanze sehr im Zuckergehalt, deshalb stützt er die chemische Selektion auf die Analyse des Saftes der ganzen Pflanze. Der Zuckergehalt verschiedener Rohrvarietäten ist verschieden. Letztere, wenn von Samen, variieren nicht so viel, als die alten Varietäten. Der Saft schwererer Pflanzen ist zuckerreicher als der von leichten Pflanzen. — Abarten von zuckerreichem Rohr sind schwerer und enthalten auch mehr Zucker. Bei der Selektion des reichsten Rohres geht die Aufbesserung bis 40 Proz. in 5 Jahren, während bei der Selektion armen Rohres eine Depression von 60 Proz. in 5 Jahren eintritt. Die Nachkommen behalten ihren Zuckergehalt für wenigstens vier Generationen und zeigten im Durchschnitte von 40 Experimenten einen sehr geringen Rückgang. — Es genügt bei der Selektion bezüglich des Zuckerreichtums und der Schwere der Pflanzen 20 Proz. der schwersten Pflanzen auszusuchen und pflanzt die Hälfte davon, die am zuckerreichsten sind, an. — Die Differenz in der Saftanalyse bei Nachkommen vom reichen und armen Rohre zeigt sich schon deutlich nach 30 Wochen. Nach 20 Wochen konnte hingegen kein Unterschied gefunden werden. Es ist vielleicht möglich, daß eine ähnliche Methode der chemischen Selektion auf Kartoffeln angewendet dieselben Resultate

geben wird, wenn nämlich die Selektion auf dem Stärkegehalt der Kartoffel basiert sein würde. Der Stärkegehalt müßte jedoch auf eine größere Anzahl von Kartoffeln bezogen sein und nicht auf einen einzigen Knollen, wie es bisher geschah. (Vgl. D. Zucker. 1906, 1018.)

Zur Bestimmung des Zuckers im Zuckerrohr und in der Bagasse empfiehlt H. Pellet (Z. Zucker. 1906, 839) die Behandlung mit Wasser.

Herstellung von Rohrzucker. W. Krüger (Centr. Zucker. 1906, 713) referiert über Arbeiten aus dem „Archief" von 1903.

Zum Trocknen der Bagasse bewährt sich nach Laffargue (Bull. Assoc. 23, 875) der Huillardsche Trockenofen.

Die Raffination des indischen Zuckers bespricht B. Ryznar (Z. Böhmen 30, 233).

Die brasilianische Zuckerindustrie bespricht eine Brüsseler Kommission (D. Zucker. 1906, 243).

Die Herstellung von Ahornzucker beschreibt H. Semler (Centr. Zucker. 1906, 1045). Darnach werden in Nordamerika etwa 30000 t Ahornzucker hergestellt. Etwa 0,5 bis 0,75 m über dem Boden werden im März (zumeist zu einer Zeit, wo der Boden noch mit einer Eisdecke bedeckt ist) die Bäume angebohrt. Nur bei sehr starken Bäumen macht man mehr als ein Bohrloch. Man bohrt etwa $2^1/_2$ cm in das Splintholz, schiebt in das etwas nach unten geneigte Bohrloch eine 20 cm lange Zinnröhre, die vorn an einem Haken einen kleinen Zinneimer zum Auffangen des Saftes trägt; ein Deckel hält Unreinlichkeiten ab. Der Saft wird möglichst bald an Ort und Stelle in Cookschen Pfannen eingedampft, ein Kalkzusatz ist wegen des minimalen Säuregehaltes beim Eindampfen überflüssig. — Soll zur Kristallisation eingedickt werden, so muß die Probe zwischen den Fingern eine grobkörnige Beschaffenheit erkennen lassen. In diesem Zustande wird der Sirup in die Formen gegossen, in welchen er an einem warmen Ort in etwa 12 Stunden auskristallisiert; die meist zinnenen Formen von verschiedenartiger Gestalt haben Durchbohrungen zum Sirupablauf. Durchschnittlich wird 1 k Zucker von 48 bis 56 *l* Saft gewonnen. Ein Baum liefert im Durchschnitt jährlich 1 k, unter besonders günstigen Umständen aber auch 3 k Zucker. Eine glatte Rinde der Bäume ist das Wahrzeichen starker Saftproduktion. Der Saftfluß, also die Erntezeit, dauert im Durchschnitt 30 Tage, wird aber in manchen Jahren auf 10 Tage gekürzt und in anderen auf 45 Tage verlängert. Die Kessel zum Eindampfen befinden sich möglichst nahebei in einem Bretterschuppen, denn weiterer Transport würde sehr bald die Gärung einleiten. Daß größte Reinlichkeit geboten ist, ist auch hier selbstverständlich. — Sobald der Baum Blätter entfaltet, läßt erklärlicherweise die fließende Saftmenge schnell nach, und auch die Süßigkeit des Saftes, der aus fast reiner Rohrzuckerlösung besteht, läßt bedeutend nach. Ahornzucker wird niemals raffiniert, weil er, in länglich-viereckige Stücke gegossen, die an Seifenstücke erinnern, einen Naschartikel bildet, neben den

Bonbons, deren ausschließliche Feilhaltung ein besonderer Zweig des nordamerikanischen Kleingeschäftes bildet.

Die Herstellung von Ahornzucker und Ahornsirup in Kanada beschreibt sehr ausführlich A. Fischer (Z. Zucker. 1906, 937). Das Eindampfen des Saftes geschieht in offenen Pfannen.

Herstellung von Maiszucker. F. L. Slewart (Amer. Pat. 811 523) will aus Maisstengeln Zucker herstellen (Z. Zucker. 1906, 567).

Darstellung einer Pentose aus Hemicellulose nach C. F. Cross (D. R. P. Nr. 166 826).

Statistik S. 285.

Mehl und Brot.

Verfahren zur Herstellung von Brot aus Körner- und Hülsenfrüchten ohne Trockenmahlung von A. Franke (D. R. P. Nr. 170 044) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Körner unter Druck einer kurzen Quellung unterworfen, dann durch die üblichen Mittel, z. B. einen Walzenstuhl, zerkleinert und zu Teig verarbeitet werden.

Verfahren zur Herstellung eines längere Zeit frischbleibenden, cellulosereichen Brotes aus einem Gemisch von Weizenschrot, Salz, Hefe und einem Cellulosezusatz der Rademanns Nährmittelfabrik (D. R. P. Nr. 167 244) ist dadurch gekennzeichnet, daß die zur Herrichtung des Teiges benutzte Hefe mit Hilfe eines wässerigen, geklärten Auszuges von Johannisbrot aufgelöst wird.

Verfahren zur Vorbereitung von Kleie, Mehl u. dgl. für die Teigbereitung von R. Kattein (D. R. P. Nr. 176 177) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Kleie oder das Schrot oder das Mehl im luftverdünnten Raum bei 10 bis 65° mit nur so viel Wasser, als zur späteren Teigbereitung erforderlich ist, gequollen wird.

Verfahren frisches Weißbrot herzustellen von K. Kirschner (D. R. P. Nr. 175 564) ist dadurch gekennzeichnet, daß das Backen des geformten backfertigen Brotes in zwei getrennten Phasen geschieht, zum Zwecke, die zur eigentlichen Fertigstellung des Brotes erforderliche Zeit möglichst abzukürzen.

Verfahren zur Lockerung von Teig für Backzwecke von Neumann Wender (D. R. P. Nr. 166 195) ist dadurch gekennzeichnet, daß man dem zerkleinerten Getreide oder dessen Mahlprodukten oder den aus denselben hergestellten Teigen Wasserstoffsuperoxyd oder andere Peroxyde beifügt, welche durch die Enzyme des Getreides oder Mehles unter Sauerstoffentwickelung katalysiert werden.

Vorrichtung zur Behandlung von Sauerteig von L. Arnal (D. R. P. Nr. 176 176) besteht aus einem doppelwandigen,

luftdicht abschließbaren Bottich mit spiralförmig verlaufenden, zur Regelung der Temperatur des inneren Gefäßes dienenden spiralförmigen Kanälen.

Zur Herstellung eines Backhilfsmittels benutzen L. Pink und J. Herzenberg (D. R. P. Nr. 176 195) schwer lösliche Salze, citronensauren und neutralen phosphorsauren Kalk, welche sie der in Wasser verteilten Hefe zusetzen, und zwar auf 100 k Preßhefe etwa 2 k Nährsalze entweder im Gemisch oder jedes für sich. Die abgepreßte Hefe soll besonders für den Transport geeignet sein und sich sehr gut halten. Als Probe für ihre Triebkraft wird angegeben, daß etwa 3 g Hefe mit warmem Zuckerwasser und Weinstein in ein Reagensglas geschüttet sofort lebhaft Kohlensäure entwickeln, die sich auch beim Sinken der Temperatur nicht vermindert.

Verfahren zur Herstellung von Backhilfsmitteln und Extrakten für Heil- und technische Zwecke von A. Pollak (D. R. P. Nr. 172 251) ist dadurch gekennzeichnet, daß hochkonzentrierte Extrakte, z. B. eingedickte Malzextrakte, Hefeextrakte u. dgl., welchen erforderlichenfalls geeignete Nährstoffe, wie vegetabilisches Eiweiß, Salze u. s. w., zugesetzt werden, bei einer Temperatur von 50 bis 55° einer reinen Milchsäuregärung unterworfen werden, und daß das so erhaltene Produkt dann unter Einhaltung einer etwa gleich hohen Temperatur mit Hefe gemischt und ihrer enzymatischen Einwirkung ausgesetzt wird.

Verfahren zur Herstellung einer kohlenhydratarmen Backware von P. Bergel (D. R. P. Nr. 163 757) ist dadurch gekennzeichnet, daß das Mehl der abgesonderten Keimlinge des Getreidekornes als solches oder nach Beseitigung der Stärke durch stärkelösende Fermente zusammen mit reinem Klebereiweiß verbacken wird.

Verfahren zur Herstellung eines im wesentlichen kohlenhydratfreien Brotes von C. A. Heudebert (D. R. P. Nr. 167 697) ist dadurch gekennzeichnet, daß man aus fast reinem, etwa 96proz. Gluten und Eiweiß bez. Casein einen Teig herstellt, diesen in Formen bringt, bäckt und das erhaltene Produkt nach dem Backen trocknet.

Verfahren zur Herstellung eines Brotersatzes aus Mehl, Fischfleisch und Kartoffeln von G. Hess (D. R. P. Nr. 165 547) ist dadurch gekennzeichnet, daß als Mehlzusatz Mais-, Hafer-, Gerste-, Reis-, Hirse-, Buchweizen- oder Eßkastanienmehl oder das Mehl der genießbaren Hülsenfrüchte, wie Bohnen, Erbsen u. dgl., verwendet wird.

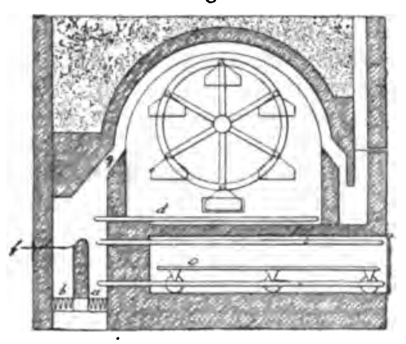
Verfahren zur Gewinnung eines aus Albumin und Casein bestehenden Produkts für Backzwecke der Gebr. Schredelseker (D. R. P. Nr. 166 849) ist dadurch gekennzeichnet, daß man der Magermilch entweder kurz vor dem Labzusatz oder nach demselben, und zwar nach erfolgter Gerinnung des Caseins, flüssiges Eigelb zusetzt.

Verfahren zur Herstellung von Makkaroni, bei welchem die durch Pressung erhaltenen Stäbe oder Röhren erst vorgetrocknet, dann zur Gärung gelagert und schließlich fertig getrocknet werden, von V. Tommasini (D. R. P. Nr. 165 540), ist dadurch gekennzeichnet, daß die Makkaroni zum Zweck der Vortrocknung im oberen Teil eines Raumes aufgehängt werden, dessen Höhe ihre Länge beträchtlich übersteigt und aus welchem die Luft so abgesaugt wird, daß ein gleichmäßiger Luftstrom die Makkaroni durchzieht.

Backverfahren unter Benutzung von überhitztem Dampf von atmosphärischem Druck als Wärmequelle von F. Jensen (D. R. P. Nr. 170 463) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Dampf direkt in die beliebig isolierten, event. auch von außen geheizten Hohlgefäße, in welchen der Teig zu Brot verbacken werden soll, hineingeleitet wird, und daß nach Erreichung der gewünschten Temperatur nur noch so viel Dampf zugeführt wird, als zur Aufrechterhaltung dieser Temperatur notwendig ist.

Feuerung für Etagenbacköfen mit Wasserheizröhren von W. Wolff (D. R. P. Nr. 173 007) ist gekennzeichnet durch eine die Feuerung senkrecht zur Rohrrichtung in zwei Teile *a*, *b* (Fig. 15) zerlegende Zwischenwand *f* von solcher Höhe, daß die Heizgase der abseits von den Wasserrohrköpfen liegenden Feuerung *b* von den Heizröhren nur die des oberen Backraumes *d* bestreichen.

Fig. 15.



In gebrauchsfertigem Zustande versandfähiger Etagen-Back-, Koch- und Dörrofen für Haushaltungszwecke von A. Weber (D. R. P. Nr. 168 269). — Backofenfeuerung von E. Mairich (D. R. P. Nr. 168 388) und Th. Kade (D. R. P. Nr. 167 197).

Beurteilung von Weizen. Nach A. Cserhati (Z. landw. Vers. Österr. 1906, 899) pflegt mit der Zunahme der Mehligkeit die Protein- und Klebermenge eines Weizens abzunehmen. Je mehr Protein ein Weizen enthält, um so kleberreicher ist derselbe in der Regel. Die Menge des Klebers läßt sich nicht als Wertmesser der Güte des Weizens betrachten.

Verwendung von Weinsäure statt Weinsteinrahm im Backpulver bespricht R. Paul (Chemzg. 1906, 966).

Alkoholgehalt des Brotes. Nach O. Pohl (Z. angew. 1906, 669) enthalten 100 g Brot 0,075 g Alkohol. Balas fand 0,2 bis 0,4 Proz.

Fadenziehendes Brot. Bacterium panis ist nach F. Fuhrmann (Centr. Bakt. 15, 385) ein Erreger des Fadenziehens beim Brot. Im Brote wächst es mit weißlichen, Tautröpfchen ähnlichen Kolonien, die in das Lumen der Krumenporen hineinragen und stark fadenziehend sind. Die Krume zeigt dabei nur eine stärkere Durchfeuchtung bei angenehmem, fast obstartigen Geruch, ohne selbst fadenziehend zu sein.

Die Bestimmung der Lecithinphosphorsäure in Teigwaren beschreibt C. Arragon (Z. Unters. 11, 520).

Fleisch.

Zur Herstellung von Fleischkonserven werden nach R. Krause (D. R. P. Nr. 167852) die geschlachteten Tiere oder deren Teile bei Temperaturen unter 0° im Vakuum eventuell bei Gegenwart wasserabsorbierender Stoffe getrocknet, zu dem Zwecke, das Fleisch gegen Fäulnis zu schützen und unbegrenzt haltbar zu machen.

Zur Herstellung von aromatischem Fleischmehl werden nach E. Maragliano (D. R. P. Nr. 171887) die während des Einkochens des Fleisches, und zwar vorzugsweise zu Anfang dieser Maßnahme, sich entwickelnden Geschmacks- und Aromastoffe enthaltenden Dämpfe kondensiert, und die so gewonnene Essenz wird zum Aromatisieren von Fleischmehl benutzt, indem man es damit besprengt oder vermischt.

Zur Gewinnung von Fleischsaft aus rohem Fleisch wird nach F. G. Sauer (D. R. P. Nr. 165466) zerkleinertes Fleisch vor dem Auspressen mit Äther, Ester, Chloroform oder einem Alkohol versetzt.

Zur Herstellung eines fettfreien Fischextraktes aus fettreichen Fischen, besonders Heringen, wird nach P. Hagen (D. R. P. Nr. 168132) der Extrakt mit Hilfe eines Fettes von hohem Schmelzpunkt entfettet.

Apparat zum Genußfähigmachen bedingt tauglichen Fleisches, bei welchem der Dämpfraum mit einem Ableitungsrohr für überschüssige Dämpfe versehen ist, von G. Honnicke (D. R. P. Nr. 169362), ist dadurch gekennzeichnet, daß das Ableitungsrohr behufs Kondensation der Dämpfe in einen Oberflächenkondensator mündet, in dessen geschlossenem Kondensatraum außerdem ein Steigerohr nach Art eines Sicherheitsstandrohres sitzt, welches bei anfänglich leerem Kondensatraum die Luft entweichen läßt.

Zur Wertbestimmung von Fleischextrakt empfehlen M. Siegfried und E. Singewald (Z. Unters. 10, 521) die Bestimmung des organischen Phosphors.

Die Untersuchung von Liebigs Fleischextrakt bespricht F. Kutscher (Z. Unters. 10, 528).

Untersuchung von Fleischextrakt. Nach E. Bauer und H. Barschall (Arb. Ges. 24, 554) kommt die Bernsteinsäure des

Fleischextraktes in diesem fertig gebildet vor, sie entsteht nicht erst nach Einwirkung von Säure auf das Extrakt. Als Quelle der Bernsteinsäure des Fleischextraktes kommt die Asparaginsäure in Betracht. Als Kennzeichen der Fäulnis kann das Vorkommen der Bernsteinsäure im Fleischextrakte nicht angesehen werden. Im Autoklaven entstehen kleine Mengen von Bernsteinsäure aus Asparaginsäure und Traubenzucker. Die Vermutung liegt nahe, in dieser Reaktion den Ursprung der Bernsteinsäure des Fleischextraktes zu suchen. Nach der Reaktion von Jaffé kann man Kreatin und Kreatinin in Fleischextrakten und Peptonen quantitativ bestimmen. In Fleischextrakten und Peptonen sind entgegen der bisherigen Annahme Aminosäuren enthalten.

Den Phosphorgehalt des Fleisches bestimmten A. D. Emmet und H. S. Grindley (J. Amer. 28, 25). Der wasserlösliche organische Phosphor wässeriger Fleischauszüge steht nicht in Zusammenhang mit den koagulierten Proteiden, den Albumosen oder Peptonen. Die löslichen organischen Phosphorverbindungen des Fleisches sind sehr beständig. — Dieselben untersuchten den Einfluß des Kochens auf den Nährwert des Fleisches (Chemzg. 1906, 108).

Die Hydrolyse des Fleischextraktes bespricht K. Micko (Z. Unters. 10, 393)

Konservierungssalz für Hackfleisch. Nach H. Matthes und F. Müller (Z. Unters. 10, 541) besteht „Seeth's Neues Hacksalz" aus 20 Proz. Natriumbenzoat, 75 Proz. Natriumphosphat und 50 Proz. Aluminiumtartrat.

Natronsalpeter zur Konservierung von Fleischwaren ist nach A. Andouard (J. pharm. chim. 1906, 417) unzulässig. In einer großen französischen Stadt kamen zahlreiche Vergiftungen vor, weil der Salpeter Natriumarseniat enthielt.

Das Wurstbindemittel „Eiweiß-Althen" ist nach E. v. Raumer (Z. Unters. 11, 335) verwerflich.

Das Auftreiben von Fleischkonservenbüchsen wurde nach E. Pfuhl und Wintgen (Z. Hyg. 52, 145) durch Wasserstoff bewirkt, welcher durch Einwirkung organischer Säuren auf schlecht verzinntes Blech entwickelt wurde.

Der Nachweis von Schwefligsäure im Fleisch wird nach C. Mentzel (Z. Unters. 11, 320) durch Jodkaliumstärkepapier ausgeführt.

Den Nachweis von Pferdefleisch durch den Glykogengehalt bespricht M. Martin (Z. Unters. 11, 249).

Nährwert des Fischfleisches. Nach Rosenfeld (D. med. Wchnschr. 1906, 206) wird Fischfleisch im Darm gut ausgenützt; es erzeugt, in entsprechender Menge genommen, dasselbe Sättigungsgefühl wie Rindfleisch; im Eiweißstoffbestand steht es dem Rindfleisch nach; die Harnsäurebildung ist verschieden, teils günstiger als bei anderen Fleischsorten, teils ungünstiger; das Muskelkraftgefühl ist dasselbe.

Das Fleischkonservierungsmittel „Amtenbrinks Kreat“ besteht nach H. Matthes (Apoth. 1906, 975) aus phosphorsaurem Natrium, benzoesaurem Natrium, Kochsalz und Salpeter.

Verfahren zum Reinigen von gesalzenen Därmen, insbesondere zum Entfernen der sogenannten Rostflecke von G. Wendt (D. R. P. Nr. 173 742) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Därme zunächst mit Kalkmilch, dann mit einer wässerigen Lösung einer reduzierenden Säure, wie schweflige, phosphorige Säure o. dgl., und schließlich nochmals mit Kalkmilch eventuell unter Zusatz eines Oxydationsmittels behandelt werden.

Milch, Butter, Käse.

Milchfilter mit Schlammabscheidevorrichtung von F. Böbs (D. R. P. Nr. 172 132).

Vorrichtung zum Homogenisieren von Milch und ähnlichen Emulsionen, bei welcher die Flüssigkeit durch einen engen Spalt gepreßt wird, von C. V. Schou (D. R. P. Nr. 166 755).

Verfahren zur Herstellung von zuckerfreier Milch durch Abtrennen und Waschen des Rahms, Ausfällen des Caseins durch Säure, Auflösen in Alkalilauge und Wiedervereinigung mit dem abgetrennten Rahm unter Zusatz von Salzen und Süßstoff für Diabetiker nach J. Bouma und S. B. Selhorst (D. R. P. Nr. 167 863) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Auflösung des ausgefällten Caseins in Wasser unter Zusatz von Alkali bis zur schwach sauren Reaktion erfolgt und dann Dinatriumphosphat bis zur amphoteren Reaktion zugesetzt wird.

Verfahren zur Herstellung eines keimfreien, leicht verdaulichen Milchpräparates von S. Székely und E. Kovács (D. R. P. Nr. 170 637) ist dadurch gekennzeichnet, daß man steril oder nahezu steril gewonnene, Enzyme noch enthaltende Molke, welche vorher nicht bis zur Gerinnungstemperatur der Eiweißstoffe erhitzt wurde, mit sterilisierter oder pasteurisierter Milch oder sterilisiertem oder pasteurisiertem Rahm mischt.

Verfahren zur Herstellung eines Milchpulvers aus Vollmilch von H. J. Bucka und C. Hansen (D. R. P. Nr. 164 795) ist dadurch gekennzeichnet, daß die in bekannter Weise unter beständigem Umrühren im Vakuum bis zu einem Wassergehalte von 30 bis 25 Proz. eingedampfte Milch, bei einer unterhalb des Schmelzpunktes des Butterfettes liegenden Temperatur bis auf einen Wassergehalt von 20 bis 16 Proz. an der Luft getrocknet, hierauf pulverisiert und schließlich bei der angegebenen Temperatur weiter bis auf einen Wassergehalt von 14 Proz. und darunter ausgetrocknet wird.

Verfahren zur Herstellung einer lebende Milchsäurebakterien enthaltenden Konserve von Boehringer & Söhne (D. R. P. Nr. 173 875) ist dadurch gekennzeichnet, daß

sterilisierte Milch mit Hilfe von Reinkulturen von Milchsäurebakterien gesäuert und bei einer Temperatur unterhalb 60° eingeengt wird.

Zur Herstellung eines Milchpräparates wird nach C. Jung, M. Gabler und M. Pschorr (D. R. P. Nr. 179 657) Milch kurze Zeit auf 80 bis 90° erhitzt. In gleicher Weise wird die zu verwendende frische, süße Molke vor dem Eindampfen gekocht. Beide werden nun gesondert bei 60 bis 70° in einem Vakuum so lange eingedampft, bis ganz dickflüssige Massen entstanden sind. Nun vereinigt man die beiden Bestandteile, mengt innig und setzt das Eindampfen solange fort, bis das Gemisch vollständig eingedickt ist. Die beinahe feste Masse gelangt nun auf Platten in den Vakuumtrockenkasten, auf Trockenwalzen oder in Trockenöfen und wird bei 50 bis 60° so lange behandelt, bis ein trockenes und hartes Produkt entsteht.

Vorrichtung zur Erhitzung von Milch und Rahm mit Wärmerückgewinnung, bei welcher der Raum innerhalb eines Dampfmantels durch eine rotierende Rührtrommel und feststehende Wände in konzentrische Teile getrennt wird, von J. Willmann (D. R. P. Nr. 166 545).

Verfahren zur Herstellung eines milchzuckerarmen Milchpräparates unter gleichzeitiger Gewinnung von Milchzucker von S. R. Kennedy (D. R. P. Nr. 166 847) besteht darin, daß man pasteurisierte Milch bis auf 11 bis 27° Bé. am besten im Vakuum eindampft, sie dann abkühlt und bei etwa 0° längere Zeit stehen läßt, den auskristallisierten, einen Teil der Milchsalze enthaltenden Milchzucker durch Filtration abtrennt, event. durch Waschen mit kaltem, alkalisch gemachten Wasser von Eiweißstoffen befreit und das Filtrat von dem Milchzucker bis auf einen beliebigen Grad weiter konzentriert.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 166848) wird nach Abscheidung der Sahne die Milch konzentriert und dann die Sahne wieder mit der kondensierten Milch dadurch innig vermischt, daß beide in einem hohen Vakuum, ohne Kochen, in fein verstäubten Zustande gegeneinander geführt werden.

Den Einfluß verschiedener Zusätze auf die Labgerinnung der Kuhmilch untersuchte C. Smelianski (Arch. Hygiene 59, 187).

Bei Herstellung von Trockenmilch werden nach W. Hoffmann (Arch. Hygiene 59, 216) Rindertuberkelbacillen abgetödtet.

Lacto ist nach A. Delavilla (Wien. klin. Wochenschr. 1906, 703) ein Milchnährpräparat, zu dessen Herstellung lediglich Casein und Serum von entfetteter Milch Verwendung finden sollen. Es ist ein teigartiges Produkt von hellbrauner Farbe, von leicht an geröstetes Brot erinnerndem Geruch und der Fleischbrühe ähnlichem Geschmack, leicht löslich in warmem Wasser, vollkommen keimfrei. Dasselbe enthält:

Peptone u. dgl.	36,03 Proz.
Tyrosin	1,90
Amine, Lecithine	0,30
Fette	0,67
Lactose	3,21
Milchsäure	0,75
Caramel und stickstofffreier Extrakt	13,66
Lösliche Salze (wovon 9,015 Monokaliumphosphat)	17,38
Unlösliche Salze	5,82
Wasser	20,27

Lacto ist ein empfehlenswertes Kräftigungsmittel.

Das Trocknen von Milch nach Hatmaker bespricht F. Krull (Milchzg. 1906, 25). Derselbe verarbeitet die Milch durch Verdampfung des Wassers und Trocknen der festen Bestandteile zu einem gelblich-weißen trockenen Pulver. Das eigentümliche dieses Verfahrens besteht darin, daß die Verdampfung des Wassers bei einer Temperatur von etwa 110° und innerhalb weniger Sekunden erfolgt. Infolge der Schnelligkeit der Verdampfung und der Kürze der Zeit, während welcher die Hitze auf die Milch einwirkt, behält diese ihre ursprünglichen Eigenschaften und bewahren vor allem die Eiweißstoffe der Milch ihre volle Löslichkeit, während andererseits Zeit und Temperatur genügen, das Wasser vollkommen zu verdampfen und zugleich alle in der Milch enthaltenen Mikroorganismen zu zerstören. Die nach dem Hatmakerschen Verfahren getrocknete Milch hat noch dieselben Eigenschaften wie die natürliche Milch, und kann mit dem gewonnenen Milchpulver durch bloßes Zusetzen einer entsprechenden Menge Wasser von etwa 60°, in welchem es sich vollkommen löst, ohne weiteres normale Milch hergestellt werden, die genau so wie natürliche Milch verwendet werden kann, auch zur Butterfabrikation und Käsebereitung.

Die löslichen Albuminoidstoffe der Milch untersuchten Lindet und L. Ammann (Bull. chim. 35, 688).

Den Fäkalstoff- und Bakteriengehalt der Milch bespricht J. Weber (Chemzg. 1906, 1035).

Yoghourt, eine fermentierte Milch in Bulgarien, empfiehlt K. Teichert (Milchzg. 1906, 362). Der Yoghourt wird dadurch bereitet, daß Kuh-, Büffel-, Ziegen- oder Schafmilch auf schwachem Feuer zunächst bis zur Hälfte eingedampft, dann in Flaschen gefüllt, auf 50° abgekühlt und mit einem Ferment namens Maya versetzt wird. Darauf umwickelt man die Flaschen mit einem dicken wollenen Tuche, damit der Inhalt 7 Std. lang seine Temperatur von ungefär 50° behält. Nach dieser Zeit ist die Milch geronnen, die Tücher werden entfernt und die Flasche wird 3 bis 4 Std. lang an einem kühlen Ort zur Abkühlung hingesetzt. Nunmehr ist der Yoghourt reif zum Genuß. Metschnikoff hat gefunden, daß der Erreger der Yoghourt-Gärung ganz energisch die Darmfäulnis und dadurch die chronische Intoxikation des Menschen verhindert. Durch den längeren Genuß des Yoghourt soll die gewöhnliche, einen vorzeitigen Tod verursachende Darmflora

durch die völlig unschädlichen Mikroorganismen des Mayafermentes verdrängt werden. (?)

Den Lecithingehalt der Milch bespricht W. Koch (Z. physiol. 47, 327).

Mazun nennt man nach M. Düggeli (Centr. Bakt. 15, 577) saure geronnene Milch. Dieselbe enthält Hefen, langstäbchenförmige Milchsäurebakterien und Organismen, die dem Bact. Güntheri ähneln. Alle drei spielen bei der Bildung des Mazun ihre Rolle. Die isolierte Hefe vergärt in Reinkultur Milchzucker unter Bildung von Säure, Alkohol und aromatischen Stoffen, die wahrscheinlich den Fettsäureestern nahestehen. Die Milchsäurebakterien produzieren aus Milchzucker reichlich Säure, die besonders durch die Tätigkeit der Langstäbchen in der bereits dickgelegten Milch bei 30° so reichlich zunimmt, daß das Produkt ungenießbar wird.

Die Wirkung von Formaldehyd bei der Milchkonservierung ist nach F. D. Chester (Centr. Bakt. 15, 629) bei gewöhnlicher Temperatur stärker als bei niederer.

Formalin ändert nach P. Bandini (Centr. Bakt. 14, 271 u. 474) die Milch so, daß sie nicht mehr mit dem Labferment reagiert; diese Wirkung tritt umsomehr hervor, je länger die Berührung des Desinfiziens mit der Milch dauert und je größere Dosen von jenem verwendet werden. Die mit Wasserstoffsuperoxyd versetzte Milch verhält sich Lab gegenüber wie normale. — Auf die in der Milch vorhandenen löslichen Fermente sind sowohl Wasserstoffsuperoxyd als auch Formalin ohne besondere Einwirkung. — Im Gegensatze zu Wasserstoffsuperoxyd hemmt Formalin auch in kleinen Dosen die proteolytische Wirksamkeit von Pepsin und Pankreatin in erheblichem Maße; in entsprechenden Dosen gebraucht, bewirkt es bedeutende Veränderungen in den physiologischen und chemischen Eigenschaften des Caseingerinnsels. — Formalin konserviert, bereits im Verhältnis 1 : 5000 bis 1 : 10 000 beigesetzt, die Milch 6 bis 12 Tage lang; es ist aber wahrscheinlich, daß fortgesetzter Genuß von so formalinisierter Milch dem Organismus Schaden bringen kann. Von Wasserstoffsuperoxyd sind 1 bis 3 Proz. erforderlich, um die Milch 3 bis 6 Tage lang zu konservieren, aber solche Milch ist dem Organismus in keiner Weise schädlich.

Zur Konservierung von Milchproben ist nach M. Siegfeld (Milchw. Centr. 1, 488) Formalin nicht ganz zuverlässig.

Zur Haltbarkeitsprüfung der Milch gibt W. Morres (Milchzg. 1906, 593) in trockene Reagiergläser je 2 cc 70volumproz. Alkohol und fügt je 2 cc der zu prüfenden Milch hinzu. Hierauf schüttelt man ein wenig um und beobachtet, ob mit der Milchung eine Veränderung vorgegangen ist. Läßt sich eine solche nicht feststellen, so ist die Milch zum Verkauf geeignet und ohne Pasteurisierung genügend haltbar.

Die Untersuchung der pasteurisierten Milch bespricht P. Buttenberg (Z. Unters. 1906, 377).

Die Bestimmung der Trockensubstanz der Milch bespricht H. Höft (Milchw. Centralbl. 1906, 355), — Droste (Apoth. 1906, 91 u. 103) die Beurteilung der Milch.

Beeinflussung der Zusammensetzung der Milch durch das Futter. Nach O. Jensen (Landw. J. Schweiz 1905, 1) wird die Zusammensetzung des Fettes und der Säuregrad der Milch leicht durch das Futter beeinflußt.

Den Nachweis stattgehabter Erhitzung von Milch bespricht E. Seligmann (Z. angew. 1906, 1541).

Milchfettbestimmung mit besonderer Berücksichtigung der Sinacidbutyrometrie besprechen M. Haupt (Apoth. 1906, 570), — J. Adorjan (Z. landw. Österr. 1906, 117) und Küttner (Pharmzg. 51, 215).

Zur schnellen Fettbestimmung in Milch empfehlen Gerber & Cp. (Milchzg. 1906, 37) das sog. Sal-Verfahren; desgl. M. Winkel (Pharmzg. 1906, 341) und Küttner (Z. öffentl. 1906, 41).

Verwendbarkeit von Labessenz bei der refraktometrischen Milchuntersuchung bespricht Utz (Chemzg. 1906, 844).

Die Aldehydzahl der Milch bespricht R. Steinegger (Z. Unters. 10, 659), A. Arnost (das. S. 538) die Guajacreaktion der Milch.

Butter. Aus porösen Stoffen bestehender Einsatz für Milchschleudertrommeln von E. Zeter (D. R. P. Nr. 166099) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Einsatz aus Schwamm oder Kautschukschwamm hergestellt wird, zum Zwecke, eine große Feinheit der Poren zu erzielen bei großer Widerstandsfähigkeit des Einsatzes bei der Reinigung desselben.

Milchschleudern von C. Miele (D. R. P. Nr. 172276), M. Müller (D. R. P. Nr. 172703), O. Ohlsson (D. R. P. Nr. 172970), H. Lanz (D. R. P. Nr. 171504), O. W. Nordqvist (D. R. P. Nr. 176538).

Verfahren, um fettarme Sahne zur Herstellung von Schlagsahne geeignet zu machen, von E. Heiling (D. R. P. Nr. 165524), ist dadurch gekennzeichnet, daß man sie einer teilweisen Homogenisierung unterwirft.

Sich drehendes Butterfaß mit Knetvorrichtung und mit hohlen Zapfen zur Lüftung des Fasses von Paasch & Larsen Petersen (D. R. P. Nr. 165630).

Butterungsverfahren, bei welchem die Milch behufs Sterilisation durch die bei der Kompression eines Gases auftretende Wärme erhitzt wird, von Salenius (D. R. P. Nr. 168917), ist dadurch gekennzeichnet, daß die Kompression des Gases in demselben Raum, in welchem die Milch sich befindet, und in unmittelbarer Berührung mit der Milch erfolgt, so daß der Druck auf die Milch übertragen und ein Zusammenballen der Fettkörperchen als Vorbereitung zur Butterung erzielt wird, und wobei die Pressung der Flüssigkeit in bekannter Weise deren Benutzung zum Antrieb der Schleudertrommel gestattet.

Verfahren zur Herstellung haltbarer Butter der Société francaise pour la conservation des beurres (D. R. P. Nr. 168 224) ist dadurch gekennzeichnet, daß die geschmolzene Butter in luftleerem Raume sowohl durch Zentrifugieren und folgendes Waschen mit sterilem Wasser vom Casein befreit, als auch unter Erhaltung der Luftleere durch Emulgieren in die ursprüngliche Form wieder zurückgeführt wird.

Schmelzapparat für Butter von A. Dubuisson (D. R. P. Nr. 171 186).

Zur Herstellung von Butterersatzpräparaten werden nach K. Mann (D. R. P. Nr. 179 186) die aus Fetten oder Ölen oder aus Gemengen von solchen mit Milch, Lösungen von Milchzucker u. dgl. hergestellten Gemische in geeigneter Weise der fermentativen Einwirkung des Kefirpilzes ausgesetzt. Man setzt dem Milchfettgemisch vor der Einwirkung des Kefirpilzes vegetabilische Stoffe zu, die geeignet sind, den Geruch und Geschmack des Präparates butterähnlicher zu machen.

Verfahren zur Herstellung schäumender und bräunender Margarine von J. H. Boll (D. R. P. Nr. 173 112) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die aus Naturbutter in bekannter Weise durch Schmelzen gewonnenen, das Schäumen und Bräunen bewirkenden Eiweißstoffe der Margarine zusetzt.

Formmaschine für Margarine mit in beiderseits offene Zellen geteilten Formkörpern, deren Zellenböden durch Stempel gebildet werden, welche die geformten Massen aus den Zellen von unten nach oben herausdrücken, von Dolphens & Engel (D. R. P. Nr. 172 069).

Verfahren zur Herstellung von Margarine von H. Mohr (D. R. P. Nr. 170 163) ist dadurch gekennzeichnet, daß ihr ein Zusatz von gepulvertem Casein bei gleichzeitigem Zusatz von Eigelb und pasteurisiertem Rahm gemacht wird.

Das Verfahren zum Nachweis von Cocosfett in Butter von H. Wijsmann und J. Reijst (Z. Unters. 1906, 267) gründet sich darauf, daß die durch Silbernitrat fällbare Caprylsäure in Butter nur in verhältnismäßig geringem Prozentsatze, im Cocosfett dagegen in solcher Menge vorhanden ist, daß sich diese Säure in dem bei der Bestimmung der Meißlschen Zahl erhaltenen 110 cc Destillat nicht vollständig löst.

Beurteilung von Butter. Nach A. Juckenack und R. Pasternack (Z. Unters. 1906, 156) geben das Verhältnis der Reichert-Meißlschen zur Verseifungszahl, sowie die Molekulargewichte der Fettsäuregruppen Aufschluß darüber, ob ein Butterfett mit Cocosfett versetzt ist. Der Nachweis von Phytosterin nach Bömer läßt erkennen, ob es sich um einen Zusatz von Pflanzenfett zur Butter handelt.

Nachweis von Cocosfett in Butter. Nach S. Rideal und H. G. Harrison (Anal. 1906, 254) bleibt das Verhältnis der Menge

der löslichen, flüchtigen Säure zu den unlöslichen bei der Destillation der Fettsäuren gleich. Der Zusatz von Cocosnußöl vermindert das „Lösliche“ und vermehrt das „Unlösliche derart, daß für jedes Prozent Cocosnußöl 0,1 cc $\frac{n}{10}$-Alkali mehr verbraucht werden als bei reiner Butter mit dem nämlichen löslichen Anteil. — L. Robin (C. r. 143. 512) macht auf das Säureverhältnis aufmerksam.

Holländische Butter untersuchten A. Ohlig und J. Tillmans (Z. Unters. 1906, 81).

Fettbestimmung im Rahm bespricht Lotterhos (Milchztg. 1906, 255), — A. Froehner (Chemzg. 1906, 1250) Butterfettbestimmung.

Käse. Verfahren zum Entwickeln und Reifen von Käse vom Alexanderwerk (D. R. P. Nr. 166437) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Käse in einzelnen, voneinander unabhängigen Zellen dadurch zur Reife gebracht wird, daß die erforderlichen Änderungen der Luftfeuchtigkeit und Temperatur in jeder Zelle unabhängig von den anderen bewirkt werden.

Verfahren zur annähernden Bestimmung des Fettgehaltes von Käse des Milchwirtschaftlichen Vereins im Allgäu (D. R. P. Nr. 175147) ist dadurch gekennzeichnet, daß der zerkleinerte Käse in eine Flüssigkeit mit veränderbarem spezifischen Gewicht (Salzlösung o. dgl.) gebracht wird, welcher entweder vor ihrer Verwendung ein einem bestimmten Fettgehalt des Käses entsprechendes Gewicht gegeben wurde, oder welche nach dem Eintragen der Käsestücke nach Erfordernis in ihrem spezifischen Gewicht derart verändert wird, daß dieselben in der Flüssigkeit schweben.

Bestimmung des Fettes im Käse beschreibt M. Weibull (Z. Unters. 1906, 736), sowie O. Jensen und E. Plattner (Z. Unters. 1906, 193).

Für die Reifung des Harzkäses ist nach C. H. Eckles und O. Rahn (Centr. Bakt. 15, 786) eine die Milchsäure oxydierende Kahmhefe wesentlich.

Käsereifung. Nach O. Jensen (Biederm. Centr. 34, 492) ist die Fettspaltung am größten im Magermilchkäse, am geringsten im Emmentalerkäse. In derselben Art Käse ist das Fett stets in den äußeren Schichten stärker zersetzt als in den inneren. In den Käsesorten, bei deren Reifung die Schimmelpilze die Hauptrolle spielen, findet man außer den von der Fettzersetzung herrührenden flüchtigen Fettsäuren nur Essigsäure und Ameisensäure. In allen übrigen Käsesorten findet man Propionsäure, und zwar oft in so bedeutender Menge, daß dieselbe als eine spezifische Käsesäure zu betrachten ist. Die Valeriansäure wurde mit Sicherheit nur im Limburgerkäse nachgewiesen. In Labkäsen geht in Übereinstimmung mit den Resultaten der bakteriologischen Untersuchung keine nennenswerte Buttersäuregärung vor sich. Von der größten Bedeutung für den eigentlichen Käsegeruch sind die Caprin-, Capryl- und Capronsäuren, dann die Valerian- und die Buttersäure.

Dagegen werden Propion-, Essig- und Ameisensäure, wenn sie nicht, wie im Schabzieger, in ganz besonders großen Mengen auftreten, kaum eine Rolle in dieser Beziehung spielen, weil sie meistens als Neutralsalze auftreten. Für solche Käsesorten, wo keine Valeriansäure- oder Buttersäuregärung stattfindet, d. h. also für die meisten Labkäse, ist die Schärfe des Geschmackes und Geruches mit dem Umfang der stattgefundenen Fettzersetzung proportional. Da in den festen Käsesorten die Zersetzung der Fettkörper sehr langsam verläuft, so versteht man, daß diese Käse sehr lange lagern müssen, um ein Produkt von pikantem Geschmacke zu geben.

Casein aus Kuhmilch und Ziegenmilch hat nach E. Abderhalden und A. Schittenheim (Z. physiol. 47, 458) folgende proz. Zusammensetzung:

	Kuhmilch	Ziegenmilch
Tyrosin	4,5	4,95
Leucin	10,5	7,4
Alanin	0,9	1,5
Prolin	3,1	4,62
Phenylalanin	3,2	2,75
Asparaginsäure	1,2	1,1
Glutaminsäure	10,7	11,25
Diaminotrioxydodekansäure	0,75	Spuren

Sonstige Nahrungsmittel.

Verfahren zum Konservieren von Nahrungsmitteln, insbesondere von Eiern, von G. E. Grenard (D. R. P. Nr. 174 266), ist dadurch gekennzeichnet, daß man eine wässerige Lösung von Natriumsilikat und event. von Natriumphosphat und Zucker mit einer verdünnten Säure in geeigneten Mengen versetzt und dieses Gemisch sogleich über die zu konservierenden Nahrungsmittel gießt, wo es innerhalb weniger Minuten zu einer die Nahrungsmittel umschließenden Gallerte erstarrt.

Verfahren zum Trocknen von frischem Eigelb von J. Poumay (D. R. P. Nr. 169 363) ist dadurch gekennzeichnet, daß das Eigelb mit etwa einem Drittel seines Gewichtes Wasser innig gemischt wird, ehe es in bekannter Weise im Vakuum eingedampft und getrocknet wird.

Verfahren zur Herstellung eines trockenen, direkt oder in zubereiteter Form genießbaren Nahrungsmittels aus Malz von S. Fränkel (D. R. P. Nr. 169390) ist dadurch gekennzeichnet, daß das Malz derartig entspelzt und enthülst wird, daß nur das zur Aufrechterhaltung seiner Körnerform unbedingt nötige Hülsenmaterial an demselben verbleibt, worauf das so erhaltene Korn durch Behandlung in feuchter Wärme in bekannter Weise weiter verzuckert wird und schließlich zwecks Aufschließens der Stärke und des

Eiweißes unter Dampfdruck gestellt und mit oder ohne Zuhilfenahme des Vakuums gedarrt wird.

Verfahren zum Bleichen und Sterilisieren von Getreide und dessen Schälprodukten von O. Zimmermann (D. R. P. Nr. 167 164) ist dadurch gekennzeichnet, daß das Getreide mit einer verdünnten, wässerigen Lösung von Salzen der hydroschwefligen Säure behandelt wird.

Verfahren zum Kochen von Edelkastanien u. dgl., die von ihren äußeren Schalen befreit sind, von G. B. Rafetto (D. R. P. Nr. 169 910), ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Kastanien, event. nach Beseitigung ihrer inneren Hüllen oder Häute, einzeln einwickelt und sie in dieser Umwickelung kocht.

Verfahren zur Herstellung eines auf Brot o. dgl. streichfähigen Nahrungsmittels aus Magermilch, Obst oder Obstsaft von F. Schmid (D. R. P. Nr. 169 911) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Milch einerseits und das Obst oder der Obstsaft andererseits für sich etwa bis zur Sirupkonsistenz abgedampft und dann beide Bestandteile gemischt und nötigenfalls weiter abgedampft werden, bis eine streichfähige, mus- oder geleeartige Masse entsteht.

Verfahren zur Herstellung einer Kakao-Eigelbkonserve vom Biosonwerk Bensheim (D. R. P. Nr. 171 371) ist darin bestehend, daß man Eigelb mit entöltem und möglichst wenig Asche enthaltendem Kakao vermischt und die Mischung in bekannter Weise trocknet und pulverisiert.

Verfahren zum Sterilisieren von flüssigen Nahrungs- und Genußmitteln mittels Wasserstoffsuperoxyds von C. Budde (D. R. P. Nr. 170 164) ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Wasserstoffsuperoxyd im Überschuß einwirken läßt und den Rest nach beendeter Sterilisierung mittels eines in der Flüssigkeit unlöslichen katalysierend wirkenden Stoffes zersetzt, der alsdann wieder entfernt wird.

Verfahren zur Herstellung von streichfähigen Früchte-Zuckerpräparaten unter Verwendung von Invertzucker von J. Ephraim (D. R. P. Nr. 169 650) ist dadurch gekennzeichnet, daß konzentrierte, kristallisationsfähige Invertzuckerlösungen bez. kristallisierte Invertzuckerlösungen mit fein zerkleinerten Früchten gemischt werden, wobei ein Einkochen der Früchte wegfällt. Invertzuckerlösungen werden so konzentriert, daß die Lösungen kristallisationsfähig sind, indem die Dextrose kristallisiert. Zu diesen konzentrierten Lösungen bez. auskristallisierten Massen setzt man die möglichst fein zerkleinerten frischen Früchte und veranlaßt eine gleichmäßige Mischung. Die ausgeschiedenen Kristalle halten das Fruchtfleisch fein verteilt, so daß ein Zubodensetzen nicht stattfindet. Die Menge der zugesetzten Früchte wird mit Rücksicht auf die Konzentration der Masse so gewählt, daß die entstehende Mischung höchstens zwischen 25 und 30 Proz. Wasser enthält. Vorteilhaft wird eine unter 25 Proz. Wasser enthaltende Masse gewählt. Man verwendet vornehmlich Früchte, welche Säuren

enthalten, z. B. Orangen, Citronen, Johannisbeeren, Erdbeeren, Himbeeren u. dgl. Konzentrierte Invertzuckersirupe haben sich als kristallisationsfähiger erwiesen, wenn sie sauer bez. mit säuerlichen Früchten zusammengebracht waren. Bei der Verwendung von Citronen hat sich ein Zusatz von etwa 6 bis 10 Proz. Frucht zu der konzentrierten Invertzuckermasse als vorteilhaft erwiesen. Die angegebene Konzentration der Invertzuckerlösung richtet sich in den angegebenen Grenzen nach äußeren Umständen. Im Winter kann die Konzentration etwas geringer sein als im Sommer. — Die beste Ausführungsform des Verfahrens besteht darin, daß invertierter schwerer Raffinadesirup zur Kristallisation gebracht wird, wobei die Masse möglichst häufig gestört wird, damit die sich ausscheidenden Kristalle möglichst klein sind. Der Fruchtzusatz kann vor oder nach der Kristallisation erfolgen. (Man kann den auskristallisierten Invertzucker auch mit Dextrosesirup versetzen.)

Der Herstellung von Kunsthonig empfiehlt A. Herzfeld (D. Zucker. 1906, 1988) namentlich das Mischen von Honig mit invertierter Zuckerlösung.

Verschiedene Sorten reiner Bienenhonige hatten nach A. Reinsch (Ber. Unters. Altona f. 1906) folgende proz. Zusammensetzung:

	Heidehonig	Buchweizen- und Heidehonig	Heidehonig	Buchweizen- und Kleehonig	Rapshonig	Lindenblütenhonig
Wasser	19,85	19,85	19,75	22,50	19,10	19,90
Rohrzucker	0,53	0,38	1,43	nicht nachweisbar	1,71	0,57
Invertzucker	74,16	73,24	72,38	72,40	75,32	73,64
Organ. Nichtzucker	5,37	6,43	6,15	4,99	3,78	5,74
Asche	0,30	0,31	0,34	0,11	0,09	0,15
Polarisation einer 10proz. Lösung vor Inversion	—3,18°	—2,70°	—2,88°	—1,64°	—2,08°	—2,42°
nach Inversion	—3,11°	—3,0°	—3,05°	—1,86°	—2,33°	—2,66°
Säure (Ameisensäure)	0,09	0,10	0,15	0,12	0,12	0,19

Die Herstellung von Dosenkonserven bespricht E. Krüger (Chemzg. 1906, 1043). Ehe die Früchte, Gemüse, Fleisch u. s. w. in die Dosen kommen, werden sie eine bestimmte Zeit in Kesseln (meistens bis jetzt aus Kupfer bestehend) abgekocht, „blanchiert". Das Blanchieren bewirkt eine Reinigung der Gemüse, nimmt ihren unangenehmen Krautgeschmack und macht sie soweit geschmeidig, daß sie gut in die Dosen gefüllt werden können. Besonderes Augenmerk muß auf die Beschaffenheit des Wassers gelegt werden, vor allem in Bezug auf Eisenfreiheit, wegen der durch Eisen hervorgerufenen Verfärbungen. Aus letzterem Grunde ist man neuerdings dazu übergegangen,

die bisher gebräuchlichen Kupferkessel durch Aluminium zu ersetzen. — Beim Blanchieren werden die Gemüse nötigenfalls gefärbt, Erbsen z. B. mit $CuSO_4$, und werden dann, nachdem sie schnell abgekühlt worden sind, in Dosen gefüllt. Ein längeres Liegen an der Luft, besonders im warmen Zustande, hat häufig auf die Farbe nachteiligen Einfluß, Spargel z. B. wird gelb u. s. w. — Die Dosen bestehen aus Eisenblech mit einem dünnen Überzug von etwa 2 bis 3 Proz. Zinn, der im allgemeinen sich als haltbar erwiesen hat; in vielen Fällen jedoch, zumal bei Früchten, deren hoher Säuregehalt lösend wirkt, ist man dazu übergegangen, das Innere der Dosen mit einem Lack (Kopal u. s. w.) zu überziehen, sie zu „vernieren". An diesen Lack werden besondere Anforderungen gestellt, denen die bisherigen Lacke noch nicht genügen; er soll von verhältnismäßig starken Säuren nicht angegriffen werden, am Blech gut haften, und vor allen Dingen darf er nicht spröde sein, weil er sonst bei der Herstellung der Dosen, wenn er scharf gepreßt wird, an den Stellen, wo in die Deckel scharfe konzentrische Rillen zur Verstärkung hineingepreßt werden, sehr leicht bricht; gerade an diesen Rillen werden die Dosen meistens zerfressen. Viele Lacke lösen sich etwas und geben an den Doseninhalt einen scharfen Geschmack ab. — Die Verschlußtechnik der Dosen hat in den letzten Jahren eine vollständige Umwälzung erfahren, indem man vom Lötverschluß zum Falzverschluß übergegangen ist. Während bei ersterem der Deckel einfach auf die Dose gelötet wurde, was sehr zeitraubend, teuer und unsicher war, besteht der Falzverschluß darin, daß der überstehende Deckel mit dem etwas umgebogenen (gebördelten) Rand der Dosen mittels besonderer Maschinen gefalzt wird, wobei man den luftdichten Verschluß durch einen zwischengelegten Gummiring bewirkt. Ein Ersatz für den Gummiring wird fortwährend gesucht, z. B. in mit Klebstoff imprägnierter Cellulose u. s. w. — Die verschlossenen Dosen werden in Autoklaven sterilisiert, und zwar wählt man die Temperaturen möglichst niedrig, um Qualitätsverminderungen durch zu hohes Erhitzen zu vermeiden. Auf der anderen Seite ist man allerdings bei dem Bestreben, die Temperatur herabzumindern, der Gefahr der mangelhaften Sterilisation ausgesetzt. Sehr wichtig ist es, daß der in den Autoklaven einströmende Dampf die Luft vollständig verdrängt hat, da man sonst bei bestimmtem Druck nicht die entsprechende Temperatur erreicht. Große Dosen bedürfen einer längeren Zeit zur völligen Durchwärmung als kleine; fest gepackte erhitzen sich schwerer als lose gepackte; die Innentemperatur der Dose ist im Vergleich zu den äußeren Teilen derselben häufig wesentlich niedriger. (Kons. Ztg. 1906, 242 u. 545.) Die aus den Autoklaven kommenden Dosen sind infolge des im Innern vorhandenen Dampfdrucks stets etwas gewölbt und fallen allmählich beim Abkühlen wieder ein. An dieser Erscheinung sieht der Kocher, ob die Dosen dicht sind, denn bei undichten Dosen würde sich der Dampfdruck ausgleichen, die Dosen würde nicht gewölbt werden. — Es kommt vor, daß die Dosen lange Zeit gut bleiben, und dann verderben sie plötzlich in kurzer Zeit. Eine Erklärung dafür

scheint in der Arbeit von Rahn (Centr. Bakt. 16, 417) zu liegen, in der er zeigt, daß die maximale Vermehrungsgeschwindigkeit der Bakterien eintritt bei einer bestimmten Konzentration eines von Bakterien selbst während des Wachstums erzeugten Stoffes. Das Verderben der Konserven erkennt man meistens von außen daran, daß sich die Dose infolge des bei der Gärung entstehenden hohen Gasdrucks stark aufwölbt, sie „bombiert“. Dieses Bombieren der Dose führt manchmal zu einem Undichtwerden, sogar Platzen der Dose, woraus man in völliger Verkennung der Entstehung dieser Undichtigkeit das Verderben und Bombieren der Dose aus einer durch diese Öffnung stattgefundenen Infektion herleiten will. — Oft bombieren aber die Dosen, ohne daß eine Infektion mit Bakterien vorliegt, und zwar speziell bei säurehaltigen Früchten, deren Säure dann wohl das Metall unter Bildung von Gasen löst, die die Dosen auftreiben. — Nachdem das Fleischbeschaugesetz den Zusatz von Borsäure u. s. w. untersagt hat, entbrennt gegenwärtig der Kampf, besonders der Fruchtsaftpresser, um die Zulässigkeit eines Konservierungszusatzes in Form von Salicylsäure (Kons. Ztg. 1906, 410 u. 515), wobei von der einen Seite geltend gemacht wird, daß man die Haltbarkeit von Fruchtsäften auf andere Weise nicht bewirken könne, von der anderen dagegen auf die Gesundheitsschädlichkeit der Salicylsäure hingewiesen wird. Aus demselben Grunde werden auch Schwierigkeiten erhoben bezüglich der künstlichen Färbungen, z. B. von Erbsen u. s. w. mit geringen Mengen von $CuSO_4$, das den Gemüsen eine tiefgrüne Farbe verleiht.

Verderben von Gemüsekonserven. C. v. Wahl (Centr. Bakt. 16, 489) bestimmte eine Anzahl Bakterienarten in Konserven. Die Sporen derselben waren zumeist durchgehends gegen Kochtemperatur nicht sehr widerstandsfähig; doch ließ sich die Widerstandsfähigkeit mehrfach durch selektorische Züchtung erheblich steigern. Es geht daraus hervor, daß diese Eigenschaft bei derselben Art großen Schwankungen unterworfen ist, und hieraus dürfte sich am einfachsten das zeitweise Versagen sonst bewährter Konservierungsverfahren erklären.

Solaningehalt der Kartoffeln. Nach M. Wintgen (Arch. Pharm. 1906, 360) ist der Solaningehalt der Kartoffeln bei den einzelnen Sorten durchaus verschieden (meist 30 bis 100 mg in 1 k), im allgemeinen aber beträchtlich kleiner als nach den Durchschnittszahlen in der Literatur zu erwarten wäre. Eine Zunahme des Solanins bei längerem Lagern wurde auch in gekeimten Kartoffeln, wenn die Keime sorgfältig entfernt wurden, nicht beobachtet. Ein durch Erkrankung bedingter höherer Solaningehalt gegenüber gesunden Kartoffeln hat sich nicht sicher feststellen lassen. Solaninbildung durch Bakterien auf Kartoffelnährböden nach dem Verfahren von Weil ist nicht bestätigt worden.

Zur Beurteilung der Eierteigwaren ist nach H. Matthes (Chemzg. 30, 250) die Bestimmung der Lecithinphosphorsäure wichtig.

Eikonserven und Eisurrogate untersuchten A. Beythien und L. Waters (Z. Unters. 1906, 272). Die meisten im Handel vorkommenden Präparate sind sehr minderwertig.

Eidotter von Hühnern enthält nach A. Manasse (Biochem. Zft. 1906, 246) 8,86 bis 9,96 Proz. Lecithin.

Verfahren zur Herstellung eines lecithinhaltigen Präparates bez. zur Gewinnung von freiem Lecithin von E. Ziegler (D. R. P. Nr. 179 591) ist dadurch gekennzeichnet, daß Getreidekeime nach dem Entfernen der in ihnen enthaltenen Feuchtigkeit mit Aceton, Petroläther, Schwefelkohlenstoff oder Äther entölt und mit 90- bis 95proz. Äthyl- oder Methylalkohol extrahiert werden. — 4 Teile bei etwa 70° getrocknete frische Weizenkeime werden in einem der üblichen Extraktionsapparate mit etwa 16 Teilen Aceton extrahiert, so daß die Keime stets mit frischem Aceton ausgelaugt werden, während sich die Öllösung im unteren Teile des Apparates ansammelt. Nach beendeter Extraktion wird der Rückstand durch Erwärmen (zweckmäßig unter Anwendung eines Vakuums) von dem Rest des Acetons befreit; es kann dies aber auch durch Abblasen des Acetons mittels warmer, trockener Luft bewirkt werden. Die zurückbleibende, sehr lockere, jetzt heller gewordene Masse wird nun wiederum in einem Apparat mit etwa 10 Teilen Alkohol (90- bis 95proz.) vollständig extrahiert; dabei ist in diesem Falle der Apparat zweckmäßig so angeordnet, daß die Extraktion durch Berührung des zu extrahierenden Gutes mit warmem Alkohol erfolgt, während sich der Extrakt in dem unteren Teile des Apparates ansammelt. Diese warme alkoholische Lösung scheidet, wenn die Extraktion fortschreitet und sich dem Ende nähert, infolge der wachsenden Konzentration eine hellbraune, honigartige Zuckermasse ab, in welcher das Lecithin neben Eiweißkörpern und aromatischen Stoffen eingebettet ist. In diesem Zustande kann der Extrakt lange Zeit aufbewahrt und jederzeit auf Lecithin oder zu Nährpräparaten verarbeitet werden. — Soll daraus das Lecithin selbst gewonnen werden, so wird der Extrakt durch Abdestillieren (am besten im Vakuum) von Alkohol befreit. Hierbei wird die dicke Masse durch den kochenden Alkohol gleichmäßig verteilt, was für die folgende Auflösung im 60- bis 80proz. Alkohol günstig ist. Um aus diesem Rückstand das Lecithin zu gewinnen, werden von ihm 15 Teile in etwa 150 Teilen 70proz. Alkohol gelöst, von geringen Mengen ungelöster Substanz abfiltriert und dann durch Zusatz von Chlorbarium gefällt. Die Fällung geschieht in der Weise, daß man eine 10proz. warme, wässerige Lösung des Salzes unter Umrühren der alkoholischen Lösung zusetzt, bis eine Probe keine Ausscheidung von Lecithin mehr zeigt.

Pflanzliche Lecithine. Nach E. Winterstein (Z. physiol. 47, 496) ist es nicht statthaft, für alle in Äther und Alkohol löslichen organischen Phosphorverbindungen, die in den Pflanzen vorkommen, den Namen Lecithin zu gebrauchen; es erscheint zweckmäßig, dieselben unter der Bezeichnung Phosphatide zusammenzufassen.

Verfahren zur Herstellung leicht verdaulicher und resorbierbarer Öle oder Fette von J. E. Bloom (D. R. P. Nr. 168 925) ist dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis zwischen

Stearin, Palmitin und Olein, sei es durch Mischung dieser drei Komponenten oder durch Entziehung im Überschuß vorhandener und Zusatz fehlender Komponenten möglichst nahe der Zusammensetzung des menschlichen Fettes gebracht wird.

Verfahren zur Herstellung eines haltbaren, mit Öl leicht zu Mayonnaisensauce verrührbaren Produktes von J. Weiss (D. R. P. Nr. 175 334) ist dadurch gekennzeichnet, daß man unter Ausschluß des Öls die übrigen zur Zubereitung der Mayonnaisensauce dienenden Bestandteile (Eigelb, Essig, Citronensaft, Salz) zu einer gleichmäßigen Masse verrührt.

Fermentative Spaltung der Fette bespricht S. Fokin (Chem. Rev. 1906, 238).

Zersetzung der Fette. Nach O. Rahn (Centr. Bakt. 15, 422) besitzen die Penicillien starkes Fettspaltungsvermögen; neben Glycerin bevorzugen sie niedere Fettsäuren, während sie Ölsäure nicht angreifen. Der weiße Schimmel spaltet nicht ganz so stark, oxydiert zuerst die flüchtigen Säuren und greift Ölsäure nicht an. Der graue Schimmel zersetzt das Fett nur sehr wenig. Bacillus a besitzt kräftiges Spaltungs- und Oxydationsvermögen, greift die flüchtigen Fettsäuren nicht besonders stark an und zerstört auch Ölsäure.

Gelbfärbung von Fetten zu Genußzwecken ist nach P. Soltsien (Seifenzg. 1906, 326) unzulässig. — Nach O. Sachs (Chem. Rev. 1906, 11) ist die Gelbfärbung von Cocosbutter zulässig.

Tierische Fette. C. Schneider und S. Blumenfeld (Chemzg. 1906, 54) untersuchten verschiedene tierische Fette, — M. A. Rakusin (das. S. 1247) bestimmte das optische Verhalten tierischer Fette.

Malzextrakte als Nährmittel. Nach M. Hamburg (Wien. med. Bl. 1906, 322) haben verschiedene Präparate folgende Zusammensetzung:

	Flüssige Extrakte	Feste Extrakte
Wasser	27,40 bis 31,50	1,75 bis 2,50
Eiweiß	4,38 „ 6,75	5,40 „ 9,85
Direkt reduzierende Zucker (als Maltose berechnet)	48,12 „ 51,87	71,92 „ 74,18
Sonstige Kohlenhydrate, vornehmlich Dextrine	12,23 „ 15,07	13,25 „ 17,03
Ätherextrakt	0,19 „ 0,22	0,31 „ 0,30
Asche	1,09 „ 1,18	1,33 „ 2,18
P_2O_5	0,55 „ 0,61	0,67 „ 1,11

Wesentlicher Wert ist außer der Zusammensetzung auf das Vorhandensein aktiver Diastase zu legen, ferner auf den Umstand, daß Maltose unter gleichen Bedingungen weniger Säure bildet als andere Zuckerarten, namentlich Milchzucker, daher auch weniger den Verdauungskanal reizt. Ein weiterer Vorzug ist die Keimfreiheit.

Zusammensetzung indischer Nahrungsmittel. M. Greshoff (Chemzg. 1906, 856) gibt eine große Anzahl von Analysen derselben.

Nordische Flechten als Nahrungsmittel. B. Hansteen (Chemzg. 1906, 638) empfiehlt das sog. Isländische Moos nach Beseitigung des Bitterstoffes als billiges Nahrungsmittel.

Verfahren zur Reinigung von Zellkörpern und organischen colloidalen Körpern mit Hilfe des elektrischen Stromes von B. Schwerin (D. R. P. Nr. 167853) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Stoffe der Einwirkung eines hochgespannten elektrischen Gleichstromes in möglichst schwer leitender Flüssigkeit ausgesetzt werden.

Cellulose als Nahrungsmittel. Nach H. Lorisch (Z. physiol. 47, 200) wird Cellulose im Verdauungskanal des Menschen je nach ihrer Abstammung und ihrem Alter mehr oder weniger gelöst, und zwar in derselben Weise wie die anderen Nahrungsbestandteile unter der Einwirkung gewisser ungeformter Fermente.

Die Bestimmung der Borsäure in Nahrungsmitteln beschreiben O. v. Spindler (Z. Unters. 10, 478), G. Fendler (Apoth. 20, 757 u. Z. Unters. 1906, 137) und L. Wolfrum (Z. Unters. 1906, 144).

Einfluß von Borsäure und Borax auf den menschlichen Organismus. L. Spiegel (Chemzg. 1906) widerlegt die Angaben von Wiley.

Gesundheitsschädlichkeit von Schwefligsäure in Nahrungsmitteln. C. Jacobi und H. Walbaum (Arch. Pathol. 1906, 421) halten die vom Preußischen Kultus- und Handelsministerium für geschwefelte Nahrungsmittel zugelassene Menge von 120 mg gebundener schwefliger Säure auf 100 g für zu hoch und überhaupt die Festsetzung einer Grenzzahl für unsicher, wollen vielmehr jede Behandlung der Ware mit Schwefel oder schwefliger Säure verboten und nur eine solche der Gefäße vor der Beschickung zugelassen sehen.

Zur Bestimmung der Schwefligsäuren in Nahrungsmitteln empfehlen Th. Schumacher und E. Feder (Z. Unters. 10, 649) die Titrierung derselben im Destillate mit Kaliumjodat.

Apparat zum Glasieren von Kaffeebohnen mit Verwendung der Rösthitze von M. Boof (D. R. P. Nr. 170636).

Verfahren zum Glasieren und Kandieren von Kaffee, Getreide, Kakao o. dgl., sowie zum Beifügen von Röstzusätzen aller Art von G. W. Barth (D. R. P. Nr. 165586).

Verfahren zur Herstellung eines Kaffeeersatzmittels aus Erbsen oder Gemischen von Erbsen mit anderen Hülsenfrüchten von O. Friesel (D. R. P. Nr. 171012) ist dadurch gekennzeichnet, daß diese Früchte nach dem Rösten und Mahlen mit den beim Rösten der Kaffeebohnen abfallenden und nachher gemahlenen Kaffeehäutchen gemischt werden.

Verfahren zur Herstellung von Getreidekaffee und Getreidemalzkaffee der Kathreiners Malzkaffee-Fabriken

(D. R. P. Nr. 174229) ist dadurch gekennzeichnet, daß das durchweichte Getreide, Grün- oder Darrmalz, zuerst einer Durchtränkung mit Lösungen von beim Rösten Caramel bildenden Fruchtsäuren (bez. auch Mineralsäuren) und sodann bezüglich der noch vorhandenen Stärke einem durch die Säuren bei einer Temperatur von 40 bis 60° im Vakuum vermittelten Umwandlungsprozeß unterworfen wird, worauf bei niederer Rösttemperatur caramelisiert und trocken geröstet wird.

Verfahren zur Herstellung eines Kaffeeersatzes aus Mais von A. Paudler (D. R. P. Nr. 166824) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Mais vor der Röstung mehrfach durchstochen und mit einer Zuckerlösung getränkt wird.

Verfahren zur Herstellung eines Teeextraktes in fester Form von J. Roger (D. R. P. Nr. 166770) ist dadurch gekennzeichnet, daß das in bekannter Weise gewonnene flüssige Teeextrakt auf eine so niedrige, über dem Gefrierpunkt des Wassers liegende Temperatur abgekühlt wird, daß ein aus Teein, Tannin und den übrigen wichtigen Bestandteilen des Teeblattes bestehender Niederschlag erhalten wird, welchen man, wie üblich, von der Flüssigkeit trennt.

Die Wirkung des Kaffees und des Kakaos auf die Magensaftsekretion untersuchte L. Pincussohn (Münch. med. Wochenschr. 1906 Nr. 26). Darnach zeigt sich die stärkste Einwirkung auf die Sekretion für Kaffee und fettarmen Kakao, also die Stoffe, die zugleich das Alkaloid in konzentriertester Form enthalten. Bedeutend ist diese Wirkung durch das Fett des fettreichen Kakaos abgeschwächt. Malzkaffee steht dem echten Kaffee nur wenig nach und dürfte darum wohl als Ersatz gelten können, um so mehr als ihm auch nährende Eigenschaften innewohnen. Im Gegensatz zu der Kaffeewirkung beansprucht die hemmende Wirkung des Tees ein ganz besonderes Interesse.

Kakao als Nahrungsmittel empfiehlt R. O. Neumann (Arch. Hygiene 58, 1), besonders mit 30 Proz. Fettgehalt. — Nach E. Harnack (D. med. Wochenschr. 32, 1041) ist Kakao in erster Linie Genuß- und zum Teil auch Heilnahrungsmittel, und daher sind andere Kriterien wichtiger als gerade die Frage des Fettgehaltes der verschiedenen Sorten, der man keine allein entscheidende Bedeutung beilegen darf. Vom Standpunkt der Praxis aus läßt es sich nur billigen, wenn im Handel fettreichere und fettärmere Sorten vorhanden sind, aus denen je nach Bedürfnis und je nach Umständen gewählt und auch gemischt werden kann. Auf letztere Weise lassen sich ja Sorten von verschiedenstem Fettgehalte komponieren. — Selbst wenn man den Kakao als reines Nahrungsmittel betrachtete, so würde eine Sorte mit 15 Proz. Fett immer noch zu unsern fettreichen Nahrungsmitteln gehören und darin etwa den Fischeiern gleichkommen, während eine Sorte mit 30 Proz. Fett schon zu den fettreichsten Nährstoffgemischen zählt.

Die Fettbestimmung im Kakao beschreiben Tschaplowitz (Z. anal. 1906, 231), W. Ludwig (Z. Unters. 1906, 153), die Bestimmung der Rohfaser im Kakao, A. D. Maurenbrecher und B. Tollens (Ber. deutsch. 1906, 3576) die Kohlenhydrate des Kakaos.

Kaffee und Alkohol. Nach einem Vortrage von F. Crämer im Münchener ärztlichen Verein hat der regelmäßige Genuß von Kaffee und Tee viel schwerere Krankheitserscheinungen im Gefolge als der Alkohol-Genuß. So hält Crämer den Genuß einer bestimmten Menge Bier für minder schädlich, als den einer gleichen Menge Kaffee oder Tee. Insbesondere werden die Verdauungsorgane in Mitleidenschaft gezogen, da die Eiweißverdauung erheblich verzögert wird.

Den Coffeingehalt einer Tasse Kaffee bestimmte P. Waentig (Arb. Gesundh. 23, 315). Darnach enthält eine Tasse Kaffee von 150 g, hergestellt aus einem Aufguß von 300 g Wasser auf 15 g möglichst fein gemahlenen Kaffees von mittlerem Coffeingehalt, je nach der Bereitungsweise 0,06 bis 0,1 g Coffein. Berücksichtigt man die Schwankungen des Coffeingehaltes der Kaffeebohnen und die Verschiedenheit der Mengen des zum Aufguß benutzten Kaffees, so folgt, daß die in einer Tasse Kaffee mittlerer Größe enthaltene Kaffeemenge schwerlich 0,5 g, also die nach dem D. A.-B. zulässige maximale Einzelgabe überschreiten, gewöhnlich aber innerhalb der oben angegebenen, experimentell ermittelten Grenzen liegen wird.

Alkoholfreie Getränke. G. Bode (W. Brauer. 1906, 359) untersuchte 28 Sorten sog. alkoholfreier Getränke des Handels; nur eins war wirklich alkoholfrei, die übrigen enthielten bis 2 Proz. Alkohol.

Fruchtsäfte enthielten nach W. Ludwig (Z. Unters. 1906, 212) bis 4 Proz. Alkohol.

Verfahren zur Herstellung von weinartigen Getränken aus reinem, serumfreiem Hämoglobin von Sicco (D. R. P. Nr. 174 770) ist dadurch gekennzeichnet, daß das in Wasser gelöste und mit Zucker versetzte Hämoglobin nach Zusatz einer geeigneten Hefenart der Gärung unterworfen und der gärenden Flüssigkeit im letzten Drittel der Gärung Säure, insbesondere Weinsäure, zugesetzt wird.

Bedarf des Menschen an Wärmeeinheiten. Nach E. Maurel (Nouv. remèdes 22, 398) braucht im Mittel in der mittleren Jahreszeit und im gemäßigten Klima der erwachsene Mensch bei 64 k Gewicht zum Unterhalt nur 2400 w, im Sommer etwa 2000 und im Winter etwa 2800 w. Ähnlich dürften sich die Abweichungen in anderen Klimaten unter Berücksichtigung der Außentemperatur ergeben.

Futtermittel.

Verfahren zum Aufschließen holzhaltiger Stoffe, wie Stroh, Holz u. dgl., zwecks Herstellung eines leicht verdaulichen und schmackhaften Viehfutters durch Erhitzung des Rohmaterials unter Druck in Gegenwart eines Aufschließungsmittels, von F. Lehmann (D. R. P. Nr. 169880), ist dadurch gekennzeichnet, daß als Aufschließungsmittel Ammoniak zur Anwendung kommt und nach der Aufschließung mit Hilfe von Dampf u. dgl. möglichst ausgetrieben und event. wieder gewonnen wird, während die Masse schließlich mit Ätzkalk nachbehandelt wird. — Soll Stroh nach diesem Verfahren behandelt werden, so mischt man beispielsweise in einem Autoklaven 100 k Stroh mit 100 *l* Wasser, in welchem etwa 8 k Ammoniak als NH_3 enthalten sind, leitet hierauf Dampf ein, bis ein Druck von 6 bis 8 Atm. erreicht ist und läßt so das Ammoniak etwa 10 Stunden lang auf das Stroh einwirken. Der Aufschließungsprozeß ist damit beendet.

Das Lehmannsche Verfahren der Strohaufschließung in Steinitz beschreibt B. Bauriedl (Österr. Zucker. 1906, 55). Als Aufschließmittel dient Natronlauge. Das Verfahren ist vorteilhaft. — Nach F. Strohmer (das. S. 69) eignet sich Leguminosenstroh weniger gut zur Aufschließung.

Verfahren zur Herstellung eines Futtermittels aus Coniferen-Nadeln von K. v. Niessen (D. R. P. Nr. 171131) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Nadeln von Fichten, Kiefern, Tannen oder anderen Coniferen nach entsprechender Zerkleinerung durch Extraktionsmittel von den schädlichen, insbesondere den balsamischen Stoffen und vom Wachs befreit werden.

Zersetzung der Futtermittel durch Kleinwesen. Nach J. König (Z. Unters. 1906, 177) enthalten die Futtermittel stets die zu ihrer Zersetzung befähigten Bakterien, welche sich bei einem Feuchtigkeitsgehalt von etwa 30 Proz. vermehren. Sowohl bei Luftzutritt als auch bei Luftabschluß entwickeln sich in allen Futtermitteln Kokken- und Stäbchenbakterien, welche die Kohlenhydrate zu Säuren und Gasen vergären. Bei Luftzutritt kommen an der Oberfläche außerdem organische Säuren zerstörende Eumyceten zur Entwickelung; alsdann tritt Vermehrung der Protein zersetzenden aeroben Vertreter der Kartoffelbacillengruppe ein, unter deren Einfluß die Reaktion der faulenden Masse alkalisch wird, und schließlich entwickeln sich die Anaerobier, welche teils eine Buttersäuregärung bewirken, teils die Proteine zersetzen. Bacillus putrificus scheint der am meisten auftretende Proteinzersetzer zu sein. Die freiwillige Zersetzung der Kraftfuttermittel verläuft qualitativ bei Abschluß und Zutritt von Sauerstoff in derselben Richtung, unterscheidet sich jedoch quantitativ ganz wesentlich; denn der Verlust an Trockensubstanz erreicht bei Luftzutritt einen hohen Prozentsatz, während er bei Luftabschluß nur sehr gering ist. In beiden Fällen tragen

die stickstofffreien Extraktstoffe den Hauptanteil an dem Verluste. Bei Luftzutritt erleiden besonders die Pentosane eine beträchtliche Verminderung, während die Rohfaser und meistens auch das Ätherextrakt unverändert bleiben. Der Gesamtstickstoff nimmt nur bei Luftzutritt merklich ab; ebenso wird das Reinprotein bei Gegenwart von Sauerstoff zum größten Teil in einfachere Stickstoffverbindungen bis zum Ammoniak zerlegt. Bei Luftabschluß zersetzte Futtermittel zeigen stets eine stark saure Reaktion; bei Luftzutritt ist die Reaktion dagegen stark alkalisch und der Geruch widerlich faul.

Nährwert der Rohfaser. Nach E. Schulze (D. landw. Presse 1906, 241) schwankt der durch die verdaute Rohfaser im Körper hervorgebrachte Nährwert je nach den Umständen. Es wird daher nicht gelingen, für das Verhältnis, in welchem dieser Nährwert zu demjenigen des Stärkemehles und anderer stickstofffreier Extraktstoffe steht, einen zutreffenden und allgemein gültigen Zahlenausdruck zu finden.

Nährwert und Verdaulichkeit von Baumwollsaatmehl und getrockneten Heferückständen untersuchte F. Honcamp (Landw. Vers. 63, 263).

Die Giftwirkung von Preßrückständen der Erdnußölfabrikation ist nach F. Schmidt (Chemzg. 1906, 882) auf Beimischung von Ricinus u. dgl. zurückzuführen.

Verdaulichkeit von Eiweißstoffen besprechen P. Salecker und A. Stutzer (J. Landw. 54, 235 u. 273). Torf hat verdauungshemmende Eigenschaften für Protein; es gelang nicht, diese Eigenschaften zu beseitigen. Daher ist der Torf ein ungeeignetes Mittel, um, z. B. mit Melasse gemengt, als Futtermittel Verwendung zu finden, ganz abgesehen davon, daß die sonstigen Eigenschaften des Torfes nicht dazu dienen können, um den Tieren Energie oder Stoff in verdaulicher Form zuzuführen.

Enzyme in Futtermitteln. Nach A. Scheunert und W. Grimmer (Z. physiol. 48, 27) enthalten Hafer, Mais, rohe Kartoffeln, Reis, Erbsen, Gerste, Roggen, Weizen, Roggenstroh, Wiesenheu, Lupinenkörner, Buchweizen, Wicken und Pferdebohnen mindestens ein durch Siedehitze zerstörbares Enzym, welches bei Bluttemperatur im stande ist, die in den Nahrungsmitteln enthaltene Stärke zu Dextrinen und Zuckerarten abzubauen und dadurch löslich und für den Organismus verwertbar zu machen. Ein großer Teil der im Magen der Haustiere ablaufenden amylolytischen Vorgänge ist auf die Wirkung dieser Nahrungsmittelenzyme zurückzuführen. Gewisse Nahrungsmittel besitzen amylolytische Enzyme, die ihre Wirkung nicht wie das Ptyalin des Speichels nur bei alkalischer, ganz schwach saurer und neutraler Reaktion zu entfalten vermögen, sondern vielmehr befähigt sind, Stärke auch bei einer relativ hohen Salzsäurekonzentration (0,2 Proz.) zu verzuckern, bei der das Speichelenzym längst unwirksam gemacht worden ist. Bei Wahl eines geeigneten Futtermittels findet demnach die Stärke-

verdauung im Magen auch dann noch statt, wenn infolge der sauren Reaktion des Mageninhaltes das Ptyalin des Speichels seine Wirksamkeit längst eingebüßt hat. Mit dem Auftreten von Zucker geht auch das von freier Milchsäure Hand in Hand. Das Vorhandensein eines Milchsäurefermentes in oder an den Nahrungsmitteln ist demnach ebenfalls erwiesen. So ließ sich in Hafer, Mais, Pferdebohnen, Lupinen, Wicken, Buchweizen das Vorhandensein mindestens eines proteolytischen Enzyms nachweisen, welches die in den Nahrungsmitteln enthaltenen Eiweißkörper bei Bluttemperatur zu peptonisieren vermag.

III. Gruppe.

Gärungsgewerbe.

Hefe und Gärung.

Zur Erzeugung von Preßhefe werden nach K. Kruis und F. Ringhofer (D. R. P. Nr. 173 231) gut gewaschene Kartoffeln mittels einer Reibe in einen feinen Brei verwandelt; dieser Brei wird durch Schleudern in einen stärkefreien Saft und in einen stärkehaltigen Rückstand geschieden, was dadurch erreicht wird, daß die Zentrifuge mit einem dichten Baumwollgewebe ausgeschlagen wird. Der in der Schleuder verbleibende Rückstand kann zur Fabrikation von Stärke Verwendung finden oder als Futtermaterial dienen. Der stärkefreie Kartoffelsaft wird nun mit Rübensaft vermischt, dem Saftgemenge geeignete Nährstoffe zugesetzt und dann dasselbe mit soviel Schwefelsäure angesäuert, daß eine Acidität von 3,5 bis 6 cc Normalnatronlauge für 100 cc Saft, je nach Beschaffenheit desselben, erreicht wird. Jetzt wird durch Aufkochen sterilisiert, wobei nur Stoffe ausgeschieden werden, welche die Hefe zur Ernährung nicht unmittelber verwenden kann. Man erhält durch Filtration eine völlig klare, lichtgelb gefärbte Flüssigkeit, die zur Gewinnung von Hefe nach dem Lüftungsverfahren vorzüglich geeignet ist. Die gewonnene Preßhefe soll eine ausgezeichnete Haltbarkeit besitzen.

Zur Herstellung eines Trockenfutters aus Hefe wird nach Angabe der Wisssenschaftlichen Station für Brauerei (D. R. P. Nr. 174 864) Abfallhefe zur Entfernung des Hopfenharzes gesiebt und von anhaftendem Wasser durch Abpressen befreit. Die abgepreßte Hefe wird mit etwa 1 Proz. Kochsalz gemischt und alsbald unter Umrühren etwa 5 Minuten lang auf 75° erhitzt. Bei diese Temperatur kann die stark klebende Masse mit Abfallstoffen gemischt werden. Die Masse wird sodann unter gelindem Druck zu flachen Kuchen geformt und diese an der Luft oder bei einer 40° nicht wesentlich übersteigenden Temperatur in einem Trockenraum getrocknet.

Aus einem Stück bestehender Gärbottich aus Steinzeug, insbesondere für Brauereizwecke, von F. Rutschmann (D. R. P. Nr. 165 483), ist dadurch gekennzeichnet, daß die Wandung

des Bottichs unten allmählich in einen nach außen gewölbten Boden übergeht.

Schieferbottiche als Gärgefäße empfiehlt F. Janka (Brauer-Mälzerzg. 1906 Nr. 6). Dieselben bestehen aus fünf Schieferplatten, die zu dem Bottich zusammengestellt und in den Eckverbindungen mit eigenem Cementöl dicht verkittet und schließlich gegeneinander verschraubt werden; nach Verhärten des Cementöles ist so ein Bottich nach zwei Tagen zur Benutzung gebrauchsfähig und gibt nie mehr weitere Arbeit.

Gärbottiche. H. Wichmann (Z. Bierbr. 1906, 357) empfiehlt große Gärbottiche aus Eisen, Cement, Schiefer o. dgl.

Den Antrieb der beweglichen Gärbottichkühlung bespricht G. Foth (Z. Spirit. 1906, 191).

Betrachtungen über technische Mykologie. Vortrag von E. C. Hansen (Z. Brauw. 1906, 109).

Die Natur der Hefe als eines Lebewesens bespricht H. van Laer (J. Brasseur 1905); — Schrohe (W. Brauer. 1906, 171) berichtigt verschiedene Angaben desselben.

Die chemischen Vorgänge bei der Hefegärung. Vortrag von F. Ehrlich (Z. Zucker. 1906, 1145).

Fuselölbildung der Hefe. Nach F. Ehrlich (Ber. deutsch. 1906, 4073) hängt die Fuselölbildung aufs engste mit dem Eiweißaufbau der Hefe zusammen, d. h. sie wird von Enzymen veranlaßt, deren Abtrennung von der lebenden Zelle bisher in keinem Falle gelungen ist. (Vgl. Z. Zucker. 1906, 841.)

Die Bildung des Amylalkohols bei der Hefegärung bespricht J. Effront (Bull. assoc. chim. sucr. 23, 393). Nach Ehrlich wächst durch Zusatz von Leucin und Isoleucin zu den gärenden Maischen die Ausbeute von Amylalkohol. Die Eiweißkörper der Brauerei- und Brennereitreber können durch Einwirkung von Mineralsäuren leicht in Aminosäuren übergeführt werden; durch Zusatz von 5 bis 6 k dieser peptonisierten Schlempen zur Maische kann der Gehalt des Äthylalkohols an Amylalkohol bedeutend gesteigert werden, und zwar proportional der zugesetzten Menge von Aminosäuren; die Menge des so erzeugten Amylalkohols kann 5 bis 6 Proz. von der Menge des Äthylalkohols betragen. — Eine andere Quelle für die Darstellung des Amylalkohols besteht in der Selbstverdauung der Hefe. Der Amylalkohol tritt hierbei erst dann auf, wenn die Selbstverdauung der Hefe schon sehr vorgeschritten ist; die Zunahme von Amylalkohol hört erst mit dem Absterben der Hefezellen auf, ein Beweis, daß die Bildung des Amylalkohols nicht durch die Lebenstätigkeit der Hefe, sondern durch die Wirkung eines von den lebenden Hefezellen abgeschiedenen Enzyms bedingt wird.

Beziehungen des Sauerstoffes und der Bewegung der Nährlösung zur Vermehrung und Gärtätigkeit der Hefe. Nach L. Nathan und W. Fuchs (Z. Brauw. 1906, 282) übt die reichliche Sauerstoffzufuhr keinen erweislich günstigen Einfluß auf

die Gärtätigkeit aus, sondern regt bloß die Sproßtätigkeit an. In einer sauerstofffreien Nährlösung kann geringe Sauerstoffzufuhr die Hefe zu neuer Gärtätigkeit anregen, ohne daß Sprossung beobachtet werden konnte. — Gleichmäßige zweckentsprechende Bewegung der Nährflüssigkeit beschleunigt die Gärung durch Erzeugung großer Kontaktflächen zwischen Würze und Hefe und erzeugt ein vermehrte Menge gut genährter, kräftiger Hefe. — Das von einer Nährlösung absorbierte Sauerstoffquantum ist ein Vielfaches der zur Vergärung nötigen Menge. Es kann durch Verminderung der Lüftung, bez. der Sauerstoffgabe der Nährflüssigkeit die durch die Bewegung stärkere Vermehrung paralysiert und auf der Normale erhalten werden. Die Vergärung geht dann in kurzer Zeit ohne großen Extrakteverlust an die Hefe vor sich. — Die bei der Gärung entstehende Kohlensäure ist im stande, die Sproßtätigkeit um ein Geringes zu vermindern; dagegen hat sie keinen Einfluß auf die Gärtätigkeit der Zellen bei genügender Ernährung derselben. — Die Hefe stellt bei einer über eine Grenze hinausgehenden, dauernden Erschütterung ihre Gär- und Sproßtätigkeit ein und stirbt ab.

Die chemische Dynamik der alkoholischen Gärung bestimmt A. Slator (J. Society 89, 128) dadurch, daß er die Gärung in einem geschlossenen Gefäß vor sich gehen läßt und die Menge des entbundenen Gases an dem gebildeten Druck mißt. So lieferten 50 cc einer 10proz. Dextroselieferung, die bei 15° in einer Flasche von 150 cc Inhalt vergor, eine Erhöhung des Druckes um 6 cc Quecksilber für je 7,4 mg vergorenen Zucker. (Vgl. W. Brauer. 1906, 643.) Darnach schaltet man beim Studium der Geschwindigkeit der alkoholischen Gärung viele Umstände aus, wenn man diese Geschwindigkeit während eines kurzen Zeitraumes mißt und die Konzentration durch Verdünnung ändert. — Die Änderung des Druckes durch die entwickelte Kohlensäure ist ein bequemes und genaues Mittel zum Messen der Geschwindigkeit. — Die Geschwindigkeit der Gärung der Dextrose ist proportional der Menge Hefe innerhalb ziemlich weiter Grenzen. Die Geschwindigkeit ist fast unabhängig von der Konzentration der Zuckerlösung, außer wenn die Verdünnung sehr groß ist. Der Einfluß der Konzentration ist niemals groß genug, damit die Geschwindigkeit proportional wäre der Zuckerkonzentration; auch ist die Reaktion, in Bezug auf den Zucker, niemals erster Ordnung. — Der auf die Temperatur bezügliche Koeffizient ist hoch und wechselt mit der Temperatur. $V_{15}:V_5 = 5,6$. $V_{40}:V_{30} = 1,6$. Zwischen diesen Temperaturen findet man Zwischenwerte. Der Temperaturkoeffizient für 5°, zwischen 5 und 40°, bildet eine Reihe von Zahlen, die für die Wirkung von Zymase charakteristisch zu sein scheinen. — Die Anfangsgeschwindigkeit der Gärung der Dextrose, der Lävulose, des Rohrzuckers und der Maltose stehen im Verhältnis: 1 : 0,92 : 1,05 : 0,9. — Der Temperaturkoeffizient der Reaktion, wenn sie durch „Gifte" gehemmt wird, ist der gleiche wie der der ursprünglichen Reaktion. Solche Gifte sind: 2 : 100 N-Schwefelsäure, 35 : 1000 N-Oxalsäure, Alkohol von 8 Proz. und Sublimat von 0,004 Proz.

Es ist nicht wahrscheinlich, daß bei der Gärung eine merkliche Menge Zucker durch das Zwischenprodukt Milchsäure hindurchgeht. Diese Ergebnisse zeigen, daß die gemessene Reaktion entspricht der langsamen Zersetzung einer Verbindung der Diastase mit dem Zucker.

Die Bildung des Schwefelwasserstoffes durch Hefe bespricht R. Schander (Z. Spirit. 1906, 238). Darnach kann Hefe auch Sulfate reduzieren.

Schwefelwasserstoffbildung durch Hefe. Nach H. Will und H. Wanderscheck (Z. Brauw. 1906, 73) können verschiedene Hefen in gehopfter Bierwürze Schwefelwasserstoff entwickeln. Maßgebend hierfür ist neben der Hefenart und Hefenrasse die Zusammensetzung der Würze. Dabei bleibt es noch unentschieden, welche schwefelhaltigen Bestandteile der Bierwürze aus der Gruppe der Eiweißkörper und Sulfate vorherrschend als Quelle für die Schwefelwasserstoffbildung dienen. Ein Zusatz von Gips und Magnesiumsulfat hatte keinen wesentlichen Einfluß auf die Schwefelwasserstoffbildung. Bei Peptonzusatz blieb innerhalb der Beobachtungszeit die Schwefelwasserstoffbildung eine etwas geringere als bei der gleichen Würze ohne Zusatz. Bei Asparaginzusatz war dagegen der Unterschied weniger deutlich, doch trat ein solcher auch bei einzelnen Hefen stärker hervor. Eine Vermehrung der leicht von der Hefe assimilierbaren stickstoffhaltigen Körper der Würze scheint also der Entbindung von Schwefelwasserstoff entgegenzuwirken. Dagegen ist in einer mineralischen Nährlösung mit Zucker und Asparagin als Stickstoffquelle die Schwefelwasserstoffbildung meist eine starke, vielfach eine stärkere als in Bierwürze. — Berührung der gärenden Würze mit Schwefel ruft eine stärkere Schwefelwasserstoffbildung hervor, insbesondere wenn jener fein verteilt ist. Erhöhung der stickstoffhaltigen Würzebestandteile durch Zusatz von Pepton verminderte auch in diesem Falle bei vielen Hefen die Schwefelwasserstoffbildung. Gärungsintensität und Schwefelwasserstoffbildung gehen nicht parallel.

Schwefelwasserstoffbildung bei der Gärung. Nach Osterwalder (W. Brauer. 1906, 285) können als Ursache des „Böckferns“ bei Jungweinen in Betracht kommen: freier Schwefel und die Zersetzung des Hefetrubes in einem vergorenen Wein.

Einfluß der Peroxydase auf die alkoholische Gärung. Nach A. Bach (Ber. deutsch. 1906, 1664) übt aktive Peroxydase auf die zellfreie alkoholische Gärung einen hemmenden Einfluß aus.

Hefekatalase. Versuche von A. Bach (Ber. deutsch. 1906, 1669) ergaben, 1. daß der Katalasegehalt des Zymins bei der Autolyse regelmäßig, wenn auch langsam, abnimmt; 2. daß in Gegenwart von Zucker, also bei der alkoholischen Gärung, die bei der Autolyse stattfindende Zerstörung der Katalase stark beschleunigt wird; und 3. daß die Zerstörung der Katalase in beiden Fällen mit der Verdünnung des Zymins zunimmt.

Chemische Vorgänge bei der alkoholischen Gärung besprechen E. Buchner und J. Meisenheimer (Ber. deutsch. 1906, 3201); — dieselben und H. Schade (das. S. 4217) die Vergärung des Zuckers ohne Enzyme, wodurch frühere Angaben des Letzteren (Z. physiol. 57, 1) berichtigt werden.

Einfluß der chemischen Konstitution der Stickstoffnahrung auf die Gärfähigkeit der Hefe. Nach H. Pringsheim (Ber. deutsch. 1906, 4048) wurden alle gärkräftigen Hefen mit Stickstoffquellen ernährt, die in ihrem Molekül die für den Eiweißaufbau so wichtige NH.CH.CO.Gruppe enthalten, während alle anderen geprüften Stickstoffquellen, die keine solche Gruppe besitzen, zwar häufig der Hefe eine Vermehrung, nie aber den Aufbau eines gärkräftigen Plasma gestatten.

Verhalten der Eiweißstoffe bei der alkoholischen Gärung. Nach L. Iwanoff (Ber. bot. Ges. 22, 203) erleidet die Menge der Eiweißstoffe keine Änderung. In der Hefe sind an sich nicht assimilierbare Stickstoffverbindungen bis 14 Proz. des Gesamt-Stickstoffes vorhanden. Von den beim Hungern der Hefe entstehenden Eiweißspaltungsprodukten werden bei nachträglich eingeleiteter Gärung nur 40 bis 60 Proz. wieder in Eiweiß verwandelt.

Einfluß von Mycoderma auf die Vermehrung und Gärung der Hefen. Nach A. Kossowicz (W. Brauer. 1906, 262) waren schon wenige Mycodermazellen, die einer kleinen Hefenmenge beigemengt wurden, die für sich allein nur eine sehr geringe Vermehrung und gar keine äußerlich sichtbare Gärung aufwies, im stande, die Vermehrung der Hefe auf mehr als das Tausendfache zu steigern und die Hefe zu kräftiger Gärung mit starker Gasentwickelung zu veranlassen.

Alkoholisches Ferment des Hefesaftes. A. Harden und W. J. Young (Proc. Royal Soc. 77, 405) berichten über Versuche über den Einfluß des Zusatzes von gekochtem und filtriertem Hefesaft zu Hefesaft bei der Gärung von Glukose, der in einer dem zugesetzten Volumen von gekochtem (frischem oder autolysiertem) Hefesaft fast proportionalen Erhöhung der Gärwirkung besteht. Durch Dialyse ließ sich der Hefesaft in zwei Fraktionen teilen, in einen inaktiven Rückstand und in ein Dialysat, das, selbst unwirksam, den Rückstand zu aktivieren vermag.

Oberhefe und Unterhefe können sich nach E. C. Hansen (Centr. Bakt. 15 Nr. 12) auseinander entwickeln.

Reinhefefabrikation besprach H. Elion auf dem internationalen Kongreß (Chemzg. 1906, 635).

Reinzüchtung von Mikroorganismen für Gewerbebetriebe. Vortrag von E. Prior (Z. Bierbr. 1906, 220).

Obergärige Bierhefe. Nach P. Regensburger (Centr. Bakt. 16, 289) existieren bei obergärigen Hefen ebenso wie bei untergärigen verschiedene scharf [illegible]idbare Arten oder Rassen. Die Hauptunterschiede aller [illegible]n gegenüber untergärigen sind

größere Schnelligkeit und Intensität des Wachstums, der Sprossung, der Sporen- und Hautbildung, der sparrige Wuchs der Sproßverbände und der meist zu konstatierende Mangel an dem Melibiose spaltenden Enzym bei den ersteren. (Vgl. Z. Brauw. 1906, 441.)

Heferassen D und K der Versuchs- und Lehrbrauerei in Berlin untersuchten F. Schönfeld und W. Rommel (W. Brauer. 1906, 565).

Agglutination der Hefe. Fügt man nach H. van Laer (Bull. soc. Belg. 1905; Z. Brauw. 1906, 165) zu dünnbreiiger Hefe eine Lösung von Borax (2- bis 5proz.), so ballt sich diese sofort in kleinen Klümpchen zusammen und setzt sich ab. Diese Wirkung des Borax beruht nicht auf einer physiologischen Erscheinung, denn sie tritt auch nach der Abtötung der Zellen auf.

Zellkernteilung bei der Preßhefe bespricht M. Swellengrebel (Ann. Pasteur 19, 503; W. Brauer. 1906, 287).

Natürliche Reinzucht. Die Ökologie-„Anhäufungen" nach Beijerinck bespricht ausführlich F. Stockhausen (W. Brauer. 1906, 232 u. 386).

Die Gewinnung von Schizosaccharomyces Pombe und octosporus aus asiatischen Korinthen beschreibt C. Bergsten (W. Brauer. 1906, 99).

Die Kernteilung von Saccharomyces ellipsoideus I Hansen bei der Sproßbildung bespricht F. Fuhrmann (Centr. Bakt. 15, 709), — H. Zikes (W. Brauer. 1906, 318) eine neue Art Anomalus-Hefen.

Die Zymase und die alkoholische Gärung bespricht A. Harden (J. Brew. 1905; Z. Spirit. 1906, 425), — C. A. Henry (Z. Spirit. 1906, 403) das wahrscheinliche Vorkommen von Emulsion in der Hefe.

Die Zymase kann nach T. Bokorny (Pflügers Arch. 114, 535) durch 0,5proz. Schwefelsäure unwirksam gemacht werden. Man kann jedoch die Menge der 0,5proz. Schwefelsäure so wählen, daß dadurch das Hefeprotoplasma getötet wird, die Zymase aber zum größten Teil noch wirksam bleibt. 2 cc der 0,5proz. Schwefelsäure haben auf 2 g (Münchener) Brauereipreßhefe von 30 Proz. Trockensubstanz diese Wirkung; 3 cc töten auch die Zymase (vgl. Centr. Bakt. 1906, 239).

Mechanismus der Gärung. Nach E. F. Armstrong (Proc. 76, 600) vergären Glykose, Fructose und Mannose alle gleich leicht mit allen Hefen. Die Galaktose vergor in 20 Fällen 11mal nicht. Einige der inaktiven Hefen waren: Sacch. Pombe, Sacch. Ludwigii, Sacch. anomalus, Sacch. octosporus, Kefirhefe, Sacch. apiculatus u. s. w. — Es scheint keine direkte Beziehung zu existieren zwischen dem Vorhandensein sukroklastischer Enzyme und der Galaktosegärung, selbst nicht im Falle, wo das Enzym Laktase ist, das mit der Galaktose in Beziehung tritt; doch scheint eine Verwandtschaft zwischen dem Buchnerschen Enzym und den sukroklastischen Enzymen zu bestehen.

Obstweinhefen. Nach A. Osterwalder (W. Brauer. 1906, 376) gehören Traubenweinhefen meist der S. ellipsoideus-Gruppe an, die Obstweinhefen hingegen in der Mehrzal der S. Pastorianus-Gruppe. Von 12 Kulturen erwiesen sich nur die Stämme Tägerweilen und Bischofszell als der ersteren Gruppe zugehörig, die übrigen der letzteren. Die meisten Arten, welche morphologisch sich ohne Mühe unterscheiden ließen oder auch durch den Geschmack der vergorenen Moste, zeigten sich physiologisch in den Gärvermögen ziemlich gleichartig.

Den Weinbukettschimmel, Sachsia suaveolens, untersuchte P. Lindner (Z. Spirit. 1906, 55). Gärversuche mit Sachsia suaveolens und verschiedenen Hefen in je 400 cc ungehopfter Würze von 11,3° Blg. bei etwa 30°, Gärdauer 7 Tage, ergaben:

	Saccharometer-anzeige nach der Gärung	Scheinbarer Vergärungs-grad
Sachsia suaveolens	2,40	78,8
Schizosaccharomyces octosporos	3,25	71,2
„ Pombe	2,15	80,1
Hefe Logos A	1,15	90,1
„ Logos B	3,45	69,5
„ Saaz I	4,70	58,4
„ Saaz II	4,50	60,0
„ Frohberg I	3,45	69,5
„ Frohberg II	3,35	70,4
Weißbierhefe 35	3,90	65,5
Weinhefe (Winningen)	4,90	56,6
Torulaspora Delbrücki	4,10	63,7
Hefe 370 aus konzentr. Traubenmost	6,90	39,0
Hefe aus Heidelbeersaft	5,05	55,3
Saccharomyces Marxianus	10,1	10,6
Hefe aus Kefir	10,20	9,7
Saccharomycodes Ludwigii	10,25	9,3

Gärverfahren mit Kolophonium. Nach J. Effront (Mon. sc. 1905; Z. Spirit. 1906, 396) wird die Würze mit Hefe versetzt, dann mit 20 bis 30 g alkalischer Kolophoniumlösung auf 1 hl.

Den Einfluß von Säuren, Alkohol, Formaldehyd und Natronlauge auf infizierte Brauerei- und Preßhefe untersuchte W. Henneberg (W. Brauer. 1906, 568; Z. Spirit. 1906, 442). Salzsäure ist zum Waschen der infizierten Hefe vorzüglich und für Reinigungsgärungen mäßig gut geeignet. Salpetersäure ist zum Waschen und ebenso zur Reinigungsgärung der Hefe gut zu benutzen. Schwefelsäure ist sowohl zum Waschen wie zur Reinigungsgärung außerordentlich geeignet. — Zum Waschen der Hefe und zur Reinigungsgärung ist Natronlauge ungeeignet. Formaldehyd ist zum Waschen der infizierten Hefe ganz ungeeignet und zur Reinigungsgärung nur in Mengen von 0,03 und 0,05 Proz. geeignet. Die Bakterien werden auch in diesen Fällen nicht abgetötet, sondern nur stark in der Entwickelung gehemmt. Die Tatsache, daß bereits 0,005 Proz. die Flockenbildung der Hefe verhindert, läßt den Formaldehyd für die Lufthefefabrik unter

bestimmten Verhältnissen von großem Wert erscheinen. Praktische Erfahrungen liegen allerdings hierüber noch nicht vor.

Die Wirkung der Ameisensäure auf unreine Hefen bespricht W. Henneberg (Z. Spirit. 1906, 36).

Anpassung von Hefen an Schwefligsäure. Nach G. Gimel (Bull. chim. sucr. 23, 669) ist für die Vergärung schwefligsäurehaltiger Maischen, wie Trauben- und Melassemaischen, die Anwendung akklimatisierter Hefen notwendig.

Gewöhnung der Hefe an gezuckerte Mineralsalznährlösungen. Nach H. Pringsheim (Centr. Bakt. 16, 111) kann eine Hefe an mineralische Nährlösungen gewöhnt werden und vermag sich dann früher in diesen als vorher zu entwickeln. Sie kann auch bei Aussaat weniger, ja sogar nur von einer einzigen, zum Wachstum gebracht werden, während dies bei nicht in mineralischer Nährlösung vorgezüchteter Hefe nicht der Fall ist. Die Gewöhnung der Hefe ist eine sehr schnelle, da schon wenige Generationen genügen, um der Hefe den Ammoniakstickstoff zugänglich zu machen.

Aschengehalt der Hefen. G. Heinzelmann (Jahrb. Ver. Spirit. 6, 21) bestimmte die Zusammensetzung der von der Hefezuchtanstalt des Instituts für Gärungsgewerbe gezüchteten Brennereihefen Rasse II und Rasse XII; die untersuchten Hefen entstammen Würzen vom selben Sud.

	Rasse II	Rasse XII
Wasser	76,7 Proz.	73,7 Proz.
Trockensubstanz . . .	23,3 „	26,3 „
Trockensubstanz-Zusammensetzung:		
Asche	9,90 Proz.	8,13 Proz.
N-haltige Stoffe (Eiweiß)	43,34 „	50,28 „
N-freie Stoffe	41,59 „	46,76 „
Aschen-Zusammensetzung:		
Phosphorsäure . . .	54,41 Proz.	52,72 Proz.
Kalk	0,95 „	0,60 „
Magnesia	4,86 „	4,79 „

Die Untersuchung einer Lufthefe, welche dann zum Anstellen eines Bottichs nach dem alten Schöpfverfahren benutzt wurde, und der daraus erhaltenen Schöpfhefe ergaben:

	Lufthefe	Schöpfhefe
Wasser	71,90 Proz.	71,72 Proz.
Trockensubstanz . . .	28,10 „	28,28 „
Trockensubstanz-Zusammensetzung:		
Asche	8,34 Proz.	7,64 Proz.
N-haltige Stoffe (Eiweiß)	60,20 „	50,20 „
N-freie Stoffe	31,46 „	42,16 „

Die Triebkraft (in 2 Stunden) betrug nach 10 Tagen:

Lufthefe 48—160—254—310 = 772 cc Kohlensäure,
Schöpfhefe 84—320—333—350 = 1087 cc Kohlensäure.

Trotz des höheren Eiweißgehalts ist also bei der Lufthefe die Triebkraft eine geringere.

Mycoderma als Krankheitsursache bei Saké. Takahaski (J. Chemical 1906, 602) untersuchte Saké, welcher sich als mit einer neuen Art Mycoderma infiziert erwies, die er Mycoderma saprogenes Saké nannte.

Den Nachweis von Sarcina nach dem Forcierungsverfahren bespricht H. Will (Z. Brauw. 1906, 519). Man läßt das Jungbier zuerst bei Zimmertemperatur abgären, bis es völlig klar ist. Das klare Bier wird mit der nötigen Vorsicht in sterile, mit einem Kork versehene Medizinfläschchen von etwa 200 cc Inhalt gegossen. Die Fläschchen sollen zur Entfernung der Luft möglichst gefüllt werden. Der Kork wird mit einem Bindfaden festgebunden und mit Paraffin abgedichtet. Die Absatzhefe des abgegorenen Jungbieres wird auf Sarcina mikroskopisch untersucht.

Das Vorkommen der Bierpediokokken untersuchte N. H. Claussen (Z. Brauw. 1906, 397). Darnach ist es möglich, sowohl Pediococcus damnosus wie Pediococcus perniciosus unter Benutzung derselben Methode aus der Natur direkt zu isolieren. Die zwischen denselben bestehenden Unterschiede können folglich auf keine von Brauereiverhältnissen abhängige, wechselnde Virulenz einer einheitlichen Spezies zurückgeführt werden, sondern sind bis auf weiteres als Artcharaktere aufzufassen. — Es ist möglich, die bierschädlichen Eigenschaften eines aus der Natur stammenden Bierpediokokkus bei direkter Züchtung in gärender Würze sofort im vollen Umfange zum Vorschein zu bringen.

Milchsäuregärung. Nach E. Buchner und J. Meisenheimer (Lieb. Ann. 349, 125) bewerkstelligen die Milchsäurebakterien, besonders Bacillus Delbrücki, die Spaltung des Zuckers zu Milchsäure mit Hilfe eines von der Lebenstätigkeit der Mikroorganismen abtrennbaren Enzymes, welches als Milchsäurebakterienenzymase bezeichnet werden kann. Außer den Versuchen mit Dauerpräparaten von Milchsäurebakterien wurde in einer Reihe von Fällen aus den gleichen Organismen Preßsaft dargestellt, jedoch blieben alle Versuche, auf Zuckerzusatz Bildung von Milchsäure nachzuweisen, erfolglos. Bei der Untersuchung über die Unwirksamkeit des Preßsaftes wurde festgestellt, daß der Preßrückstand nach Eintragen von Aceton auf Zuckerzusatz gegenüber dem direkt aus den frischen Organismen dargestellten Dauerpräparate unverminderte Gärwirksamkeit bez. Milchsäurebildung zeigte. Das Agens war also weder in den Preßsaft übergegangen, noch durch die Acetonbehandlung merklich geschädigt worden, was ein Beweis gegen die Auffassung der Milchsäuregärung als direkte Folge der Lebensvorgänge in den Organismen ist. Diese Tatsachen deuten entweder darauf hin, daß das Enzym unlöslich ist, oder aber, was wahrscheinlicher ist, daß es bei der Preßsaftdarstellung noch immer nicht gelingen will, die wirklichen Inhaltssubstanzen der Bakterienzellen in genügendem Maße zu fassen, mit welcher Annahme die geringe Menge von koagulierbarem Eiweiß im Preßsaft übereinstimmt.

Milchsäurebakterien haben nach C. Wehmer (Chemzg. 1906, 1033) eine Lebensdauer von mindestens 6 Jahren.

Verwertung von Bierhefe. Nach F. E. Lott und C. G. Matthews (J. Chemical 1906, 566) haben Vejos, Sitogen u. a. ähnliche Zusammensetzung wie Liebigs Fleischextrakt; Bovril u. a. besitzen höheren Stickstoffgehalt. Pilzmasse von Champignon hat die gleiche Zusammensetzung wie Bierhefe. Durch Zumischen von Getreide erhält man Futterstoffe, durch Zusatz von Gips und Kalk Düngemittel, die unter dem Namen Plasmite, Protorex, Triterfex im Handel sind.

Hefe- und Fleischextrakt. Nach M. Wintgen (D. Chemzg. 1905 Nr. 100) konnten weder Liebigs Fleischextrakt noch die Hefenextrakte Ovos und Siris als Zusätze zu einer fleischfreien gemischten Kost die Verdaulichkeit der Stickstoff- oder der Trocken- und organischen Substanz erhöhen. Doch haben beide Extrakte einen physiologischen Nutzwert für den Eiweißumsatz. Bei ausreichender Eiweißzufuhr kann durch beide ein Eiweißansatz erzielt werden. Bei ungenügender Eiweißzufuhr kann der Verlust im Stickstoffumsatz teils eingeschränkt, teils aufgehoben werden.

Wein.

Verfahren zum Verbessern von Wein o. dgl. unter Anwendung einer mit Filtereinsatz versehenen Schleudertrommel von F. O. Nilsson (D. R. P. Nr. 174 126) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit sofort nach ihrem Eintritt in die Schleudertrommel und bevor sie zum Filtereinsatz gelangt, durch einen central im Filtereinsatz angeordneten, mit gelochten Flügeln versehenen Cylinder hindurchgeführt wird.

Vorrichtung zum Elektrisieren von Schaumwein in Flaschen von C. J. Wagner (D. R. P. Nr. 167 973) ist gekennzeichnet durch an rotierenden Scheiben o. dgl. lose oder gelenkig gelagerte Stahlringe, Stahlscheiben, Stahlkugeln, Hebel o. dgl., welche zufolge der Centrifugalkraft nach außen geschleudert und an den in langsamer Rotation befindlichen, axial hin- und herverschobenen Flaschen so vorbeigeführt werden, daß ein Anschlag der Stahlringe o. dgl. an die Flaschen erfolgt, derart, daß die Flaschen mechanisch gleichmäßig behämmert werden und nach Passierung der Flaschen die Stahlringe u. s. w. sofort wieder in ihre Außenlage zurückfliegen.

Rüttelvorrichtung für mit Wein oder Schaumwein gefüllte Flaschen unter Benutzung eines beweglichen Gestelles, in dem die Flaschen enthaltenden Kisten durch eine gemeinsame vertikale Schiene miteinander verbunden und mittels dieser Schiene in beliebiger schräger Lage festgehalten werden können, von E. Hassemer (D. R. P. Nr. 171 743).

Flaschenverschluß zum Enthefen von Champagner in Flaschen nach A. Drusenbaum (D. R. P. Nr. 165 276).

Getrocknete Weintrester sind nach S. Weiser (Landw. Jahrb. 35, 224) ein sehr schwer verdauliches Futtermittel.

Unvergärbarer Zucker im Wein. Nach J. Weiwers (Dissert. Aachen 1906) enthält gewöhnlicher Wein neben den gärfähigen Hexosen noch eine gewisse Menge Pentosen, welche, da sie ihrer Natur nach unvergärbar sind und Fehlingsche Kupferlösung stark reduzieren, einen Gehalt an unvergorenem Invertzucker vortäuschen. In diesem Pentosengemisch überwiegt die l-Arabinose, so daß man den durch Salzsäuredestillation ermittelten Pentosengehalt direkt als l-Arabinose in Rechnung stellen kann. Die Zuckerreaktion in ganz alten, völlig vergorenen Weinen ist nicht auf das etwaige Vorhandensein von unvergorener Lävulose, wie bisher angenommen, sondern auf die Gegenwart der nicht gärfähigen Pentose zurückzuführen. Die Trockenbeerweine enthalten in der Regel weniger Arabinose als die Naturweine. Vielleicht wird daher der Arabinosegehalt der Weine ein Unterscheidungsmerkmal zwischen Natur- und Kunstweinen abgeben können.

Pektinstoffe im Wein sind nach A. Müntz und E. Laciné (Mon. sc. 1906, 221) nur in geringer Menge vorhanden, sie beeinflussen aber den Geschmack des Weines, besonders die Vollmundigkeit desselben.

Lecithin im Wein bestimmte G. Maddalozzo (Weinlaube 38, 454). In Barletta-Weinen ließen sich 215 bis 349 mg Lecithin im Liter nachweisen. Die stärkende Wirkung des Weines ist nicht zum geringen Teil auf seinen Lecithingehalt zurückzuführen; auch der Saft der Trauben ist reich an Lecithin, wodurch die Vorteile der Traubenkur erklärt werden. Glycerinphosphate üben eine ungemein günstige Wirkung auf die gesamte Bluttätigkeit aus.

Krankheiten der Weine. Nach P. Malvezin (Chem. Centr. 1905, II, 347) enthalten die Mikroorganismen, welche Krankheiten des Weines verursachen, speziell Mycoderma aceti, Micrococcus oblongus und das Mannitferment, aller Wahrscheinlichkeit nach Enzyme, welche die spezifischen Krankheitserscheinungen bez. Umsetzungen hervorbringen. Bei den ersten beiden Organismen, durch deren Einwirkung auf Glukose Glukonsäure entsteht, ist anzunehmen, daß das vorhandene Enzym eine oxydierende Wirkung besitzt. Bei der Milchsäuregärung, bei der aus 1 Mol. Dextrose 2 Mol. Milchsäure entstehen, also eine einfache Umlagerung der Atome und Spaltung im Molekul stattfindet, läßt sich voraussehen, daß hier ein der Zymase ähnliches Enzym wirksam ist.

Das Braunwerden der Rotweine wird nach K. Windisch und Th. Röttgen (Weinblatt 1906) durch eine Oxydase, die Önoxydase, verursacht. Der Saft gesunder Trauben enthält dieses Enzym in sehr kleinen Mengen. Durch die Einwirkung von Fäulnispilzen entstehen größere Mengen. Die Önoxydase wandelt den blauen und grünen Farbstoff der Trauben in eine im Wein schwer lösliche braune Masse um und wirkt ähnlich zersetzend auf den Gerbstoff des Weines. Der Rotweinfarbstoff wird zerstört, und es hinterbleibt eine mißfarbene, bräunliche Flüssigkeit, die völlig ungenießbar ist. Als bestes

Mittel zur Bekämpfung des Braunwerdens der Rotweine hat sich schweflige Säure, besonders Kaliummetasulfit bewährt.

Den Säuregrad des Weines besprechen T. Paul und A. Günther (Arb. Gesundh. 23, 72).

Beurteilung der portugiesischen Weine. P. Kulisch (Weinblatt 1905, 412) zeigt, daß die Voraussetzung, von welcher die Bekanntmachung vom 2. Juli 1901 hinsichtlich der Portugieserweine ausging, unrichtig ist. Die Rotweine weisen im Naturzustand Extrakt- und Mineralstoffgehalte auf, welche im allgemeinen erheblich über den in der Bundesratsverordnung vom 2. Juli 1901 festgestellten Grenzzahlen liegen.

Tokayer Trockenbeeren und daraus hergestellten Most untersuchte L. Kramszky (Z. Unters. 10, 671), B. Haas (Z. landw. Österr. 33) österreichische und ungarische Naturweine.

Weine aus vom Mehltau befallenen Weinbergen haben nach E. Mangeau (C. r. 142, 589) keine besondere bakteriellen Veränderungen aufzuweisen, so daß ihre bakteriellen Veränderungen nichts zu tun haben mit dem Umschlagen des Weines, wie man früher annahm. Diese Weine haben einfach eine abnormale chemische Zusammensetzung, die ihnen einen besonderen Geschmack und Geruch verleihen kann und sie weniger widerstandsfähig gegen Oxydation und Angriff von Krankheitskeimen als die normalen Weine machen.

Einfluß der Temperatur auf Geruch und Geschmack der Weine. Nach J. Wortmann (Landw. Jahrb. 35, 741) wird ein geringer oder ein mit Fehlern behafteter Wein in der Kälte besser erscheinen als er ist, während jeder gute Wein durch eine solche Behandlung nur verliert. Für Weißweine, alle leichten, säuerlichen Weine ist die Kosttemperatur 10 bis 12°, für feine Bukettweine 12 bis 15° und für Rotweine 18 bis 25°; je schwerer und herber die letzteren sind, desto höher liegt die Kosttemperatur, bei sehr herben Weinen selbst bis 30°. Schaumweine werden stärker, auf 7 bis 9° abgekühlt. Man tötet durch zu starkes Abkühlen geradezu alle die guten Eigenschaften, welche ein Wein hat.

Die Weine der Champagne und der nördlichen Weingebiete Frankreichs werden nach J. A. Cordier (Bull. sc. pharm. 1906, 77) gewöhnlich nur mit einer Hefe vergoren, während bei der Vergärung der Moste der südlichen Gegenden immer mehrere Hefen im Spiele sind. In den Weinen der Champagne bleibt daher nach der ersten Gärung Lävulose zurück, die sehr schwer weiter gärt, eine rasche Klärung der Weine verhindert und leicht ein Zähwerden der Weine hervorruft.

Den Nachweis von Citronensäure im Wein beschreibt O. Krug (Z. Unters. 1906, 155), — C. Billon (Ann. chim. anal. 1906, 127) den Nachweis der Mineralsäuren im Wein, — L. Roos und W. Mestrezaf (das. S. 41) die Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein, — A. Hubert (Mon. sc. 1906, 799) den Nachweis von Arsen, Kupfer und Blei im Wein, — C. Billon (W. Brauer. 1906, 350) die Bestimmung des Glycerins im Weine, — L. Kramszky (Z. anal. 1905, 756) die Bestimmung des Gerbstoff-

gehaltes im Wein, — R. Fanto (Z. angew. 1906, 1856) die Bestimmung der Säurezahl.

Die Herstellung der Beerenobstweine beschreibt R. Stolle (Centr. Zucker. 15, 313).

Vergärung von Mosten aus unreifem Obst. Nach H. Müller-Thurgau (Landw. J. Schweiz 1905, 25) zeigen gerbstoffreiche Moste aus unreifen Birnen meist eine zögernde und oft sogar unvollständige Gärung. Diese Gärungshemmung ist nur zum Teil einem direkten gärungshemmenden Einfluß des Gerbstoffs und der Säure zuzuschreiben, zum größeren Teil einer ungünstigen Ernährung der Hefe mit geeigneten Stickstoffverbindungen. Dementsprechend kann in solchen Mosten die Gärung durch Zusatz einer geeigneten Stickstoffverbindung, Chlorammonium oder phosphorsaures Ammonium wesentlich gefördert werden. Moste aus ausgereiften, jedoch gerbstoffreichen Früchten vergären gut; Zusatz einer Stickstoffverbindung fördert hier die Gärung nicht wesentlich. Reife Früchte enthalten also mehr zur Hefeernährung geeignete Stickstoffverbindungen als unreife. Ein gewisser Gerbstoffgehalt der Moste wirkt günstig auf die Reinheit der Gärung ein, indem bestimmte Bakterien, die flüchtige Säure und Milchsäure erzeugen, weniger gut gedeihen. Die Moste enthalten dann weniger flüchtige Säure (Essigsäure) und bewahren länger die natürliche Fruchtsäure (Apfelsäure), diese günstige Wirkung des Gerbstoffes wurde bei den vorliegenden Versuchen durch Anwendung von Reinhefe noch gesteigert. Für die Praxis empfiehlt es sich, zur Bereitung haltbarer Birnenweine solche Birnensorten zu kultivieren, deren Früchte im reifen Zustande noch einen ziemlich hohen Gerbstoffgehalt besitzen, diese Früchte dann aber nicht im unreifen, sondern im ausgereiften Zustande zu verarbeiten.

Das Zuckern der Traubenweine vor der Gärung in Frankreich von 1896 bis 1905.

Erntejahr	Größe der Ernte	Zuckermengen in Raffinierwert ausgedrückt, die zum Zuckern der Weine angewendet wurden		Die dem verwendeten Zucker entsprechenden Weinmengen		
		erste Kelterung	zweite Kelterung	erste Kelterung	zweite Kelterung	Gesamt
	hl	hk	hk	hl	hl	hl
1896	44 656 153	128 949	185 353	2 344 128	1 339 773	3 683 901
1897	32 350 722	82 406	183 117	1 481 109	926 323	2 407 432
1898	32 282 859	122 179	242 652	2 057 638	1 751 871	3 809 509
1899	47 907 680	128 887	266 936	2 458 945	1 873 988	4 332 933
1900	67 352 661	54 405	114 017	1 431 552	841 463	2 273 015
1901	57 963 514	6 788	35 830	225 728	264 803	490 531
1902	39 883 783	38 869	64 890	730 092	564 226	1 294 318
1903	35 402 336	95 993	89 975	2 849 163	854 650	3 703 813
1904	66 016 567	29 337	45 615	1 051 095	397 518	1 448 600
1905	56 666 104	60 996	81 118	1 825 914	277 367	2 103 281

Bierbrauerei.

Gerste und Malz. Die Braugerste, ihre Kultur, Eigenschaften und Verwertung bespricht G. Haase (W. Brauer. 1906, 35).

Anbauversuche mit Braugerste in Baden bespricht J. Behrens (W. Brauer. 1906, 649).

Die Gersten der österreichischen und der deutschen Reichsgerstenausstellung des Jahres 1905 im Lichte wechselseitiger Bonitierung bespricht eingehend A. Cluss (W. Brauer. 1906, 382).

Braugersten-Düngungsversuche von 1906 beschreibt O. Reitmair (Z. landw. Österr. 1906, Sonderabdr.), desgl. den Einfluß der Kalidüngung auf die Beschaffenheit der Braugerste (Z. Brauw. 1906, 96). — Wein (das. S. 26, 41, 60 u. 96) ist anderer Ansicht. — E. Wein (das. S. 142) bespricht ferner die Kali- und Natronaufnahme der Gerstenpflanzen.

Die Wichtigkeit der verschiedenen reinen Gerstenrassen für die Brauindustrie erörtert N. H. Nilson (Am. Brewer 1906, 487), — R. Wahl (Am. Brewer 1906, Sonderabdr.) die Rassengerste und deren Kultur in den Verein. Staaten im Hinblick auf die Auswahl und Züchtung geeigneter Braugersten.

Das Trocknen der Gerste untersuchte J. F. Hoffmann (W. Brauer. 1906, 312). Darnach wird durch künstliche Trocknung die Keimkraft nicht lagerreifer Gerste beträchtlich gesteigert. Bei nicht zu wasserreichen Körnern wächst die Beschleunigung der Keimung und die Höhe des Keimprozents meist mit der Steigerung der Trocknungstemperatur. Je wasserreicher die Körner sind, desto günstiger wirkt eine niedrigere Trocknungstemperatur bei gleicher Austrocknungsintensität gegenüber höheren Wärmegraden. Zwischen der Höhe des durch künstliche Trocknung bewirkten Wasserverlustes und der Beeinflussung der Keimkraft durch die Trocknung konnte durch die vorstehenden Versuche kein Zusammenhang nachgewiesen werden. Die Verbesserung der Keimkraft durch die Trocknung ist um so beträchtlicher, je geringer diese zur Zeit der Trocknung ist.

Gerstentrocknung. L. Kiessling (Z. Brauw. 1906, 289) berichtet über zahlreiche Versuche.

Die Unterscheidung zwischen Malz- und Futtergerste bespricht Vogel (Z. Brauw. 1904, 481).

Den physiologischen Zustand der Zelle und seine Bedeutung für die Technologie der Gärungsgewerbe, Gerste, Malz u. dgl. bespricht M. Delbrück (W. Brauer. 1906, 513).

Einkauf der Braugerste. Nach J. F. Hoffmann (W. Brauer. 1906, 534) kaufe man Gerste so trocken wie möglich ein. Sofern trockenes Material nicht zu erlangen ist, bringe man es in einen trockenen Zustand und suche es bei der Lagerung möglichst trocken zu halten.

Man kaufe Gerste nur unter Berücksichtigung des Wassergehaltes ein, unter Hinzuziehung der vom Versuchskornhause veröffentlichten Preistabelle, aus welcher sich die Wertunterschiede bei verändertem Wassergehalt sofort ersehen lassen.

Die Sortierung der Gerste im Laboratorium versuchte Bergdolt (Z. Brauw. 1906, 157 u. 523), — L. Kiessling (das. S. 32) verschiedene Kornzählmethoden.

Die Unterscheidung der zweizeiligen Gerste am Korne beschreibt J. Brocli (W. Brauer. 1906, 477).

Die Bonitierung der Braugersten bespricht A. Cluss (Z. Bierbr. 1906, 89).

Spelzengewichtsbestimmung für Braugersten. Nach A. Cluss (Z. Bierbr. 1906, 418) gibt es keine Methode der Spelzengewichtsbestimmung, welche nach jeder Richtung hin einwandfrei ist, besonders ist die von der Samenkontrollstation in Wien angewandte Schwefelsäuremethode gänzlich unzuverlässig.

Das Putzen und Sortieren der Gerste bespricht Bergdolt (Z. Brauw. 1906, 677).

Bedeutung der Mehligkeitsprobe für die Beurteilung des Brauwertes der Gerste. Nach J. Brand (Z. Brauw. 1906, 661) spielt die Bestimmung der ursprünglichen Glasigkeit bei der Beurteilung der Gerste auf ihren Brauwert keine Rolle. — Die Bestimmung des Mehligkeitsgrades der Gerste nach dem Weichen gibt wichtige Anhaltspunkte für die Verarbeitung der Gerste in der Mälzerei, doch läßt der Mehligkeitsgrad keinen sicheren Schluß auf den Gesamtstickstoffgehalt der Gerste zu. — Die glasig bleibenden Körner sind immer proteinreicher als die mehligen der gleichen Sorte und sind auch diejenigen, welche glasiges Malz und die Sinker liefern. — Die Bestimmung der bleibenden Glasigkeit verdient die weiteste Beachtung.

Gersten der Ernte 1906 untersuchten E. Lauk (Z. Brauw. 1906, 642), sowie B. Bergdolt und J. Jais (das. S. 561); von deren Analysen mögen nur folgende angeführt werden: siehe Tabelle Seite 329.

Gerstenproteide, ihre Bedeutung für die Bewertung und ihre Beziehungen zur Glasigkeit. Nach E. Prior (Z. Bierbr. 1906, 513) kommen nicht die Gesamtmenge der Gerstenproteide für die Bewertung der Malzgerste in Bezug auf ihre Vermälzungsfähigkeit, sondern nur ganz bestimmte Gerstenproteide in Betracht, von deren Menge und Mengenverhältnis zueinander es abhängt, ob eine Gerste sich zur Vermälzung eignet oder nicht. — Osborne hat aus den Gerstenkörnern dargestellt: 1. ein bei 52° koagulierendes Albumin, das Leukosin; 2. eine kleine Menge Albumose, deren Zusammensetzung nicht definitiv festgestellt werden konnte; 3. ein Globulin, das Edestin; 4. ein Proteid, das Hordein; ferner ist in der

Provenienz	Wasser	Proz. der Trockensubstanz		hl-Gewicht	1000-Körnergewicht	Keimungsenergie	Ursprüngliche Mehligkeit			Mehligkeit nach dem Weichen		
		Stickstoff	Proteinoide				mehlig	halbmehlig	glasig	mehlig	halbmehlig	glasig
				k	g		Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Niederbayern.												
Rottal . . .	13,76	1,89	11,86	68,4	37,6	99,3	11	25	64	48	42	10
Pilsting . . .	14,64	2,09	13,05	66,4	38,8	99,4	14	61	25	41	48	11
Landau I a. I .	15,92	2,04	12,78	67,3	38,0	92,0	14	49	37	34	55	11
Landau II a. I .	14,98	2,08	12,98	64,0	35,3	96,0	16	53	31	22	69	9
Osterhofen . .	15,31	1,93	12,80	65,25	38,2	96,6	9	42	49	16	75	19
Wallersdorf. .	13,32	1,95	12,17	66,5	36,2	98,7	5	53	42	30	61	9
Franken.												
Gunzenhausen .	15,53	1,64	10,26	68,55	38,4	99,3	13	58	29	56	42	2
Hiltpoltstein .	14,59	1,73	10,81	66,7	40,5	96,8	39	37	24	49	44	7
Velden . . .	13,75	1,75	10,94	67,7	42,2	98,4	31	49	20	53	41	6
Betzenstein . .	14,35	1,62	10,13	67,9	42,0	97,4	19	55	26	50	47	3
Schnaittach . .	14,03	1,55	9,69	67,9	37,8	93,8	4	52	44	52	43	5
Weißenburg .	14,85	1,88	11,75	66,7	42,9	96,6	16	69	15	55	41	4
Eichstädt . .	14,05	1,67	10,42	71,3	42,7	98,9	7	36	57	73	27	0
Taubergrund .	14,95	1,90	11,85	67,0	39,0	92,3	15	30	35	28	69	3

Gerste 5. noch ein unlösliches Proteid enthalten. — Analysen von Prior ergaben:

Bezeichnung	Wasser	Gesamtprotein	Leukosin, Albumose, Amide	Edestin (Globulin)	Hordein	Unlösliches Proteid
Hanna I, Damitz (277)	13,8	9,4	1,59	1,04	1,60	5,17
Hanna II, Cajkovice (162)	13,1	9,5	1,59	0,91	1,83	5,17
Hanna I, Val Prosenice (24) . . .	14,0	9,8	1,49	1,04	2,03	5,24
Böhmen, Hof Kornhaus (142) . . .	13,9	10,0	1,69	0,81	1,96	5,54
Niederösterreich, Aspern (355) . . .	14,1	10,0	1,87	1,05	2,61	4,47
Hanna I, Belohouc (41)	12,9	10,1	1,82	0,84	1,33	6,11
Hanna I, Hroiborice (34)	14,7	10,1	1,67	0,94	1,86	5,63
Hanna II, Byence (7)	13,8	10,9	1,58	0,99	1,43	6,90
Niederösterreich, Magdalenenhof (348)	14,1	11,0	1,57	1,14	1,13	7,16
Hanna II, Voikovice (51)	13,7	11,1	1,39	1,27	2,19	6,25
Hanna II, Zeravice (8)	13,3	11,8	1,63	1,35	2,75	6,07
Hanna III, M.-Malcovice (37) . . .	13,4	11,9	2,05	0,74	3,07	6,04
Böhmen, Brüx, engl. Saatg. (59) . .	15,0	12,9	1,83	1,38	2,41	7,28
Böhmen, Schaal, Hanna Nachbau (71)	13,8	13,4	1,67	1,62	2,64	7,47
Niederösterreich, Dreistätten (114) .	12,9	13,6	1,64	1,43	2,37	8,16
Mähren, Steinitz (87)	13,1	14,6	2,22	0,99	4,25	7,14
Böhmen, Brüx (58)	14,7	14,7	2,03	1,65	3,21	7,81
Böhmen, Schaal (70)	13,5	15,3	1,78	1,20	4,19	8,13
Böhmen, Potscherad (80)	14,9	16,2	2,79	0,96	4,98	7,47
Salzburg, Tamsweg (144)	13,4	18,2	1,91	1,79	6,01	8,49

Die Untersuchungen führen zu folgenden Schlußsätzen: 1. Der Gehalt der Gersten an wasserlöslichen Proteiden und Stickstoffsubstanzen (Leukosin, Albumose u. s. w.) und ebenso der Edestingehalt der Gersten steht zum Gesamtproteingehalt der Gersten in keiner festen Beziehung und bewegt sich in verhältnismäßig engen Grenzen. — 2. Der Hordeingehalt der Gersten und ihr Gehalt an unlöslichem Proteid steigt im allgemeinen mit dem Gesamtproteingehalt, wie die berechneten Mittelwerte für die beiden Proteide erkennen lassen, zeigt aber doch viele Ausnahmen. — 3. Der Gehalt der Gersten an Hordein + unlöslichem Proteid steigt und fällt naturgemäß mit dem Gesamtproteingehalt der Gersten. — 4. Die prozentische Zusammensetzung der bisher als Gesamtprotein bezeichneten Stickstoffsubstanzen der Gersten ist sehr verschieden und steht zu dem Gesamtstickstoffgehalt in keiner Beziehung. — 5. Für die Bewertung der Braugerste kommt nur ihr Gehalt an Hordein und unlöslichem Proteid in Betracht, weil Edestin und Albumose Bestandteile der Aleuronkörner sind und letztere beim Brauprozeß unverändert bleiben, und die vorhandenen Mengen an Leukosin und wasserlöslichen Abbauprodukten im Endosperm sehr gering sind; auch die Nucleinkörper der Keimlinge und der Zellkerne kommen ihrer außerordentlich geringen Mengen halber nicht in Frage. — 6. Die Spelzen der Gerste enthalten nur etwas über 1 Proz. unlösliches Proteid und stehen zu den Proteiden der Gerste in keiner Beziehung. — 7. Der Stärkegehalt steht zum Gehalt an Hordein + unlöslichem Proteid nur insofern in Beziehung, als die Mittelwerte ergeben haben, daß der Stärkegehalt mit zunehmendem Proteidgehalt fällt und umgekehrt. Es gibt jedoch viele Ausnahmen. — 8. Die nach Abzug von Spelzen, Gesamtproteid, Stärke, Asche und Fett verbleibenden sog. stickstofffreien Extraktivstoffe bilden beträchtliche und sehr schwankende Mengen der Gerstensubstanz, welche ihrer gummösen Substanzen (Amylan, Galaktoxylan) halber bei der Bewertung der Gerste nicht außer Betracht bleiben können. Vorläufig fehlen noch Forschungen auf diesem Gebiete — 9. Die Ursachen der scheinbaren Glasigkeit (Auflösungsgrad) sind die im Endosperm der Gerste enthaltenen wasserlöslichen, vorwiegend kolloidalen stickstofffreien und stickstoffhaltigen Körper, welche die stärkeführenden Zellen verkitten. — 10. Die wirkliche Glasigkeit besteht in einer Verkittung der stärkeführenden Zellen durch Hordein und unlösliches Proteid; die absolute Glasigkeit in einer durch das unlösliche Proteid allein bewirkten Glasigkeit. — 11. Das Zurückgehen der in der gewöhnlichen Wasserweiche mehlig gewordenen Körner beim Trocknen beruht auf der verschiedenen Austrocknung bez. verschiedenem Feuchtigkeitsgehalt der Körner: die feuchteren erscheinen mehlig, beim weiteren Austrocknen glasig. — 12. Die Beschaffenheit des Weichwassers ist von großem Einfluß auf die Umwandlung der glasigen in mehlige Körner in der Weiche. Unter den geprüften Wässern erwies sich Gipswasser von 10 bis 30 deutschen Härtegraden am geeignetsten. — 13. Der Sitz des Hordeins befindet sich hauptsächlich in der Nähe des

Keimlings und zieht sich bis in die Mitte des Kornes, während das unlösliche Proteid seinen Sitz mehr an der Peripherie des Endosperms hat. — 14. Das unlösliche Proteid bildet mit Formaldehyd eine Verbindung.

Die Beziehungen des Stickstoffgehaltes des Gerstenkorns zur Beschaffenheit des Mehlkörpers bespricht E. Jalowetz (Z. Bierbr. 1906, 41).

Die Eiweißstoffe der Gerste, im Korn selbst und während des Malz- und Brauprozesses. Nach H. Schjerning (W. Brauer. 1906, 683) ist der Eiweißgehalt kein wertbestimmender Faktor bei der Beurteilung der Gerste. Gersten mit einer kurzen Wachstums- und Reifungsperiode erleiden durch die Überreife leichter einen Verlust an Trockensubstanz als Gersten mit langer Enwickelungsperiode. Außerdem scheint es, als ob die Korngröße bis zu einem gewissen Grade von der Wachstums- und Reifungsperiode abhängt, natürlich innerhalb derselben Spezies und Varietät. — Die Gerste hat die Vollreife erlangt, wenn die Umwandlung der löslichen Kohlenhydrate in unlösliche und der löslichen Eiweißstoffe in unlösliche aufgehört oder ihr Maximum erreicht hat. — Wenn die Entwickelung des Gerstenkornes (von der Grünreife zur Gelbreife) in einer normalen Periode verläuft, so besteht ein absoluter Gleichgewichtszustand zwischen den in einer bestimmten Zeit aufgenommenen und in derselben Zeit in unlösliche Verbindungen übergeführten Stickstoffmengen; ist dagegen die Entwickelungsperiode kürzer, so findet die Überführung der löslichen Stickstoffverbindungen in unlösliche schneller statt als die Stickstoffaufnahme; das Umgekehrte ist der Fall bei einer langen Entwickelungsperiode. — Die Kondensation von Amino-Amidverbindungen in lösliche Eiweißstoffe findet während einer kurzen Entwickelungsperiode mit größerer Intensität statt als während einer langen Periode, und dieser Prozeß befindet sich fast vollständig im Gleichgewicht mit der weiteren Stickstoffaufnahme, sobald das Stadium der Gelbreife erreicht ist. — Die Proteosen können nicht als Zwischenprodukt bei der Kondensation der Amino-Amidverbindungen in Eiweißstoffe höherer Ordnung angesprochen werden, sondern sie sind ausschließlich als hydrolytische Spaltungsprodukte der Eiweißstoffe höherer Ordnung anzusehen. — Eine bemerkenswerte Menge von Proteosen in einer Gerste muß stets als ein Anzeichen dafür angesehen werden, daß die Gerste unter ungünstigen Bedingungen geerntet wurde. — Während der Lagerung der Gerste findet wahrscheinlich kein Atmungsverlust statt, wenn die Atmung unter passenden Bedingungen stattfindet und wenn die Gerste den richtigen Reifegrad erreicht hat, wenn sie geerntet wird. Die reifende Gerste strebt bezüglich ihrer Stickstoffbestandteile einem Gleichgewichtszustand zu; wenn dieser Zustand bei der Ernte der Gerste erreicht ist, so wird er während der Lagerung nicht wieder gestört, außer bei den Albuminen I und II. — Die Menge des Albumin I nimmt im Verhältnis zur Trockensubstanz mehr oder weniger mit dem Reifegrad ab, während die Menge des Albumins II,

des unlöslichen Stickstoffs, des Gesamtstickstoffs und der wasserlöslichen Säureverbindungen mehr oder weniger abnehmen. Die Menge des wasserlöslichen Stickstoffs unterliegt auch beträchtlichen Schwankungen, die jedoch manchmal positiv, manchmal negativ sind. Das Denuclein, die Proteose (— o), das Pepton, die Ammoniak-, Amino-Amidverbindungen, die Aschenbestandteile (in jeder einzelnen Gerstenprobe) zeigen ein konstantes Gewicht in der Trockensubstanz, sobald das Korn seine volle Entwickelung erlangt hat; infolgedessen bleiben die Mengen dieser Substanzen konstant während des wirklichen Reifungsprozesses. — Wird die Gerste in einem frühen Stadium geerntet, so ist sie ärmer an Stickstoff, als wenn sie später geerntet wird. — Die chemische Zusammensetzung der Trockensubstanz ist in Bezug auf die verschiedenen Gruppen stickstoffhaltiger Substanzen, die Asche und die wasserlöslichen Säureverbindungen nicht abhängig von der Spezies, der Varietät oder dem Typus der Gerste. — Die Beschaffenheit des Bodens, ebenso das Klima, übt einigen Einfluß auf die Menge an Mineralbestandteilen in der Gerstentrockensubstanz und ebenso in einem gewissen Grade auch auf die Menge des Gesamtstickstoffes und Amino-Amidstickstoffes aus, wogegen in Bezug auf die anderen Gruppen stickstoffhaltiger Substanzen der Einfluß dieser Faktoren weniger deutlich ist, als der Reifegrad und die Lagerdauer.

Gerstenbewertung und reine Rassen. Vortrag von R. Wahl (Am. Brew. 1. Mai 1906).

Zur Extraktbestimmung in Gersten werden nach G. Graf (Z. Brauw. 1906, 25) 25 g Gerstenschrot mit 25 cc Malzauszug und 50 cc Wasser 15 Stunden lang (über Nacht) eingeteigt. Hierauf erhitzt man langsam unter Umrühren und Ersatz des verdampfenden Wassers auf dem Sandbad zum Kochen und erhält 5 bis 10 Min. im Kochen; nach dem Eintreten der Verkleisterung ist es zweckmäßig, einige cc heißen Wassers zuzugeben. Nachdem man wieder auf 50° abgekühlt hat, gibt man weitere 75 cc Malzauszug zu, geht im Maischbad in 25 Min. auf 75° und hält bei dieser Temperatur bis zur Verzuckerung.

Extraktbestimmungen in Gersten des Jahrgangs 1905 von A. Reichard und G. Purucker (Z. Brauw. 1906, 592). Darnach gibt die Extraktbestimmung eine direkte, brauchbare Zahl und es bleibt dann nur noch die Aufgabe, die erhaltene Zahl in einer den Betriebsverhältnissen angepaßten Weise nutzbringend zu verwerten.

Tragbare Vorrichtung zum Waschen, Mischen, Weichen und Lüften von Getreide, insbesondere für Mälzereizwecke, von C. Baudach und O. Lange (D. R. P. Nr. 170158), besteht aus einer oder mehreren luftansaugenden Wasserdüsen und einem darüber angeordneten Schlot, dadurch gekennzeichnet, daß dieser Schlot aus mehreren ineinander verschiebbaren Teilen besteht. — Getreidewaschvorrichtung von H. Spiess (D. R. P. Nr. 176196).

Vorrichtung zum Waschen, Lüften und Mischen von Getreide im Quellbottich mittels Förderrohres von P. Vogel (D. R. P. Nr. 167 873) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Einführung der Luft in das Weichgut innerhalb oder außerhalb des Förderrohres durch Heben oder Senken eines unten offenen Luftzuführungsrohres bewirkt wird.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 172 035) sind die gegeneinander verschiebbaren Luft- und Förderrohre nebeneinander angeordnet und die Platten zum Abdecken der oberen Mündung der Förderrohre durch Tragarme o. dgl. mit dem Luftzuführungsrohre verbunden.

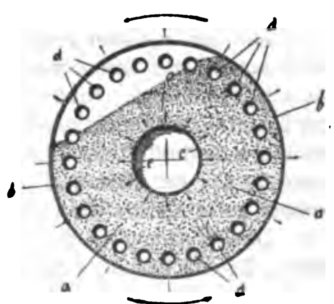
Verfahren der Benutzung und Herstellung typischer Weichwässer zwecks Herstellung bestimmter Malztypen, die zur Erzeugung (Nachahmung) edler Biere, z. B. Münchener oder Pilsener, dienen sollen, von H. Seyffert (D. R. P. Nr. 174 475), ist dadurch gekennzeichnet, daß die Gerste mit Weichwässern behandelt wird, deren Gehalt an kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia dem der Originalwässer (z. B. Pilsener, Münchener) gleich oder annähernd gleich gemacht ist.

Verfahren zur Malzbereitung mittels Chlorkalks oder anderer Hypochloritsalze von J. Effront (D. R. P. Nr. 169 669) ist dadurch gekennzeichnet, daß das zum Weichen des Getreides dienende Wasser einen Zusatz von neutralisierter Hypochloritlösung erhält und der Chlorgehalt des Weichwassers während der ganzen Dauer der Malzbereitung auf 0,5 bis 0,7 im Liter durch nachträgliches Zugeben von neutralisierter Hypochloritlösung gehalten wird.

Rüttelapparat, durch welchen das bei etagenförmig angeordneten Tennen von Tenne zu Tenne fallende Grünmalz gewendet wird, von M. Dörstling (D. R. P. Nr. 170 465), ist dadurch gekennzeichnet, daß das Gut auf diesem Wege durch geschüttelte Böden durchfällt. — Vorrichtung zum Wenden von Malz von G. Eisner (D. R. P. Nr. 174 769).

Verfahren zur Schweißbildung bei der pneumatischen Trommelmälzerei nach Art der Tennenmälzerei von C. Kleyer (D. R. P. Nr. 172 213) ist dadurch gekennzeichnet, daß am inneren Umfange der Trommel Kühlrohre *d* (Fig. 16) angeordnet werden, welche der central zugeführten trockenen Luft, die durch das Keimgut während des Stillstandes der Trommel streicht und sich hier mit Wasserdampf belädt, diesen wieder entziehen und an die äußere gekühlte Malzschicht abgeben, worauf diese Feuchtigkeit mittels Drehung der Trommel in der Gesamtmenge des Keimgutes wieder verteilt wird.

Fig. 16.



Zwischen der oberen und der unteren Horde angeordnete aufklappbare Zwischendecke für Malzdarren von G. Ney (D. R. P. Nr. 173608) ist dadurch gekennzeichnet, daß die aus türförmigen, mit Schiebern ausgerüsteten Teilen bestehende Zwischendecke auf ihrer unteren Seite mit einem Asbestüberzug versehen ist.

Nach zwei Richtungen verstellbare Luftregulierpfeife für Malzdarren, welche in die zwischen der oberen und unteren Horde angeordnete Luftkammer eingebaut wird, von Müller & Hermann (D. R. P. Nr. 174095). — Zweihorden-Malzdarre (D. R. P. Nr. 173431).

Vorrichtung zum Überdecken der zwischen Heizanlage und Sau vorhandenen Öffnungen in Malzdarren von F. Dehmel (D. R. P. Nr. 176935) ist dadurch gekennzeichnet, daß über jeder Öffnung Gruppen von Platten an wagrechten Stangen so befestigt sind, daß die Platten in geeigneter Lage die Öffnungen derart überdecken, daß zwecks gleichmäßiger Wärmeverteilung je zwei benachbarte Platten in sich kreuzenden Ebenen sich befinden.

Verfahren zum Dörren von Malz und Trocknen von Getreide o. dgl. im luftverdünnten Raum von J. Hornof (D. R. P. Nr. 165990) ist dadurch gekennzeichnet, daß das Ableiten der aus den Darrtrommeln abgesaugten Luft durch einen zwischen dem äußeren Mauerwerk und dem die Darrtrommeln aufnehmenden Behälter liegenden Raum hindurch erfolgt, zu dem Zweck, den die Darrtrommeln aufnehmenden Behälter mit einer Isolierschicht zu umgeben.

Malztrommel zum Rösten des Malzes mit Heizrohren im Innern der Trommel von Holst & Fleischer (D. R. P. Nr. 166185) ist dadurch gekennzeichnet, daß diese Heizrohre in geschlossenen Kammern des mittleren, gewöhnlich stillstehenden Rohres derartig angeordnet sind, daß sie um das Einströmungs- oder Ausströmungsrohr als Achse heruntergeklappt werden können.

Weichwasser für die Mälzerei. Nach F. Söding (W. Brauer. 1906, 61) ist Wasser, welches Eisenbakterien enthält, nicht für Mälzereien zu verwenden.

Die Einwirkung des Lichtes auf keimende Gerste und Grünmalz untersuchte G. Bode (Z. Spirit. 1906, 9). Darnach befördert gedämpftes blaues Tageslicht die innere Kraft der Keimung und ist daher am meisten geeignet. In gleiche Linie ist elektrisches Licht (Glühlampe, mit ihrem wenig aktivischen Licht) zu stellen. Hingegen ist ein zerstörender Einfluß auf die Diastase erkennbar. Beim Verlauf der Keimung im Dunkeln oder hinter gelbem Glas ist der möglicherweise schädigende Einfluß des Lichtes auf die gebildete Diastase ausgeschaltet. Letztere Art der Keimung eignet sich demnach mehr für die Brennerei, erstere mehr für die Brauerei.

Die Keimung der Gerste untersuchte J. Effront (Mon. sc. 1906, 5; W. Brauer. 1906, 87). Das Verzuckerungsvermögen (V. Z.) wird ausgedrückt durch die Menge der in 1 g Gerste enthaltenen

Diastase gebildeten Maltose, ausgedrückt in Centigramm. Das Verflüssigungsvermögen (V. F.) wird ausgedrückt durch die Centigramme der Diastase aus 1 g Gerste verflüssigter Stärke. Darnach entwickeln sich während der Keimung der Gerste V. Z. und V. F. unabhängig voneinander. V. Z. wächst unregelmäßig und erleidet, auf dem Maximum angelangt, einen Rückgang. V. F. dagegen wächst stetig, aber viel langsamer als V. Z., es erreicht ein beständiges Maximum und wird weder durch direktes Licht, noch durch die Entwickelung der Blätter beeinflußt. Chemische Stoffe beeinflussen die Keimung sehr verschieden: der Zufluß kann sich erstrecken auf das Keimungsvermögen, auf V. Z. oder auf V. F.; derselbe Körper kann Einfluß haben auf zwei oder alle drei Faktoren. — Hypochlorit in neutraler Lösung begünstigt die Keimung und die diastatischen Vermögen. Die während der Keimung gebildete Diastase bleibt fast ganz im Endosperm; die Abwanderung nach Wurzel und Blattkeim ist unbedeutend. Die während der Keimung entwickelte Diastasemenge steht in direkter Beziehung zur Keimdauer und Entwickelung der Blattkeime. Bei 15° muß die Keimdauer mindestens zehn Tage betragen und der Blattkeim mindestens die doppelte Keimlänge erreicht haben. — Ein langer Blattkeim ist durchaus kein Zeichen für das Maximum an Diastase, wenn das Wachstum forciert war. Andererseits beweist ein kurzer Blattkeim auch nicht das Gegenteil, wenn die Keimung lang genug geführt wurde. — V. F. gibt eine sehr sichere Basis ab für die diastatische Wertschätzung eines Malzes. V. Z. zeigt nicht immer den wahren Gehalt an Diastase an, da das Verzuckerungsvermögen durch die während der Keimung gebildeten Amidosäuren beeinflußt wird. (Vgl. Z. Spirit. 1906, 291.)

Zur Grünmalzbereitung will M. Polnauer (Österr. Brennerztg. 1906, 204) die Gerste vorher mit heißem Wasser behandeln. — G. Heinzelmann (Z. Spirit. 1906 Nr. 31) zeigt, daß dieses unzulässig ist, da schon bei 68° die Keimfähigkeit vernichtet wird.

Versuche über die Keimreife der Gersten stellte L. Kiessling (Z. Brauw. 1906, 713) an.

Die Art der Phosphorsäureverbindung in der Gerste und im Malz untersuchten eingehend W. Windisch und W. Vogelsang (W. Brauer. 1906, 556). Darnach enthält die Gerste keine anorganischen Phosphate. Bei Gegenwart von Wasser tritt Hydrolyse der organischen Phosphorsäureverbindungen ein. Diese Spaltung ist auf enzymatische Wirkung zurückzuführen, wie aus der Behandlung der Gerste a) mit Salzsäure, b) mit kochendem Wasser ersichtlich ist. — Durch den Keimprozeß findet ein Abbau der organischen Phosphorsäureverbindungen statt. Dieser Abbau wird möglicherweise bei der Keimung durch Belichtung beeinflußt. — Im Malz tritt bei Gegenwart von Wasser Hydrolyse der Phosphorsäureverbindungen ein. Durch den Maischprozeß wird diese Spaltung beschleunigt. Auch hier ist diese Spaltung auf enzymatische Wirkung zurückzuführen, wie aus der Behandlung des Malzes a) mit Salzsäure, b) mit Alkohol ersichtlich ist.

Malzdarren. Nach H. Kropff (W. Brauer. 1906, 169) sind die Bedingungen, welche jede gute Darre erfüllen muß: 1. Größtmögliche Unabhängigkeit der Oberhorde von der Unterhorde; 2. Gleiche Temperaturen im Malz an allen Stellen der Ober- bez. Unterhorde; 3. An allen Stellen gleiche Trockenheit der die Oberhorde durchstreichenden Luft; 4. Schnelle Wasserentziehung aus dem Grünmalz bei niedriger Temperatur.

Malzmühle und Malzschrot. Vortrag von C. Bühler (W. Brauer. 1906, 663). Ein Malzschrot wurde durch verschiedene Siebe zerlegt in

Spelzen	= 30,50	Proz.
Grobgrieß I	= 17,60	„
„ II	= 7,10	„
Feingrieß I	= 17,50	„
„ II	= 6,50	„
Mehl	= 21,10	„

Die Analyse ergab:

Sortierungen Sieb	Extrakt-Trockensubstanz	Zucker im Extrakt	Verzuckerungszeit in Minuten	Farbe der Würze $^1/_{100}$ N.-J.	Farbe der vergorenen Würze	Vergärungsgrad bei 25°
I	48,22	62,28	5	1,1	1,6	72,75
II	62,92	64,75	10	0,8	1,2	74,17
III	76,85	68,55	10 bis 15	0,6	1,0	77,60
IV	88,72	68,32	10 bis 15	0,5	0,5	80,32
V	90,26	69,00	20	0,3	0,3	79,92
VI	92,83	69,05	20 bis 25	0,2	0,2	81,41

Der Extrakt steigt von den Spelzen bis zum Mehl, und es mußte nur die Höhe dieser Extraktsteigerung festgestellt werden. Diese Steigerung beträgt 44 Proz. im Extrakt; der Unterschied bei Sortierung I bis IV ist sehr bedeutend, während die Sortierungen IV bis VI nur um 2 Proz. differieren. — Es werden dann verschiedene Malzmühlen besprochen.

Die Vorrichtung zur Regelung des Wassergehaltes und Farbegrades des Malzes beim Darren von K. Guttwein (W. Brauer. 1906, 296) besteht aus einem regelbaren Saugegebläse und aus einer Centesimalwage mit Laufgewicht, die sich unter jeder Horde anbringen läßt. Die Gewichtsskala befindet sich an der Darrfeuerung, so daß der Heizer das Gewicht, bez. den Feuchtigkeitsgrad des Darrmalzes feststellt und danach die Feuerung regelt und den Motor laufen läßt.

Pneumatische Mälzerei nach Tilden empfiehlt Schöllhorn (W. Brauer. 1906, 314).

Malze mit abnorm langer Verzuckerungszeit untersuchte Lintner (Z. Brauw. 1906, 637). Darnach verdienen Malze

mit abnorm langer Verzuckerungszeit bei 70°, die aber bei 75° rasch verzuckern, eine gewisse Beachtung in der Praxis.

Die Mälzerei in den Vereinigten Staaten bespricht T. Sedlmayr (Z. Brauw. 1906, 261). Die amerikanischen sechszeiligen Gersten weichen und wachsen rascher und vertragen höhere Temperaturen. Die Kastenmälzerei arbeitet hier günstiger und ökonomischer wie das Trommelsystem. Die Kastenmälzerei vermag Qualitätsresultate zu erzielen, die man auf der Tenne nur unter ganz günstigen Bedingungen erreichen kann, ganz abgesehen von besseren Ausbeuten und gleichmäßigem Betrieb durch 365 Tage.

Zur Sterilisierung des Malzes empfiehlt J. E. Brauer (Chemzg. 1906, 529) Bacillol. Es wird gewonnen durch Auflösung von Teerölen in Seife. Wirksam sind Kresole, welche bis zu 52 Proz. in ihm enthalten sind. Es ist in Wasser bei jeder Temperatur und in allen Konzentrationen ohne Rücksicht auf den Kalkgehalt des Wassers löslich und relativ ungiftig. Bei geringen Konzentrationen bez. schwachen Lösungen tötet es in kurzer Zeit alle Schimmel-, Spalt- und Sproßpilze, ohne den Keimling des Malzgetreides bez. die sich bildende Diastase auch nur im geringsten schädigend zu beeinflussen.

Die Abtötungstemperatur der auf dem Malze lebenden schädlichen Mikroorganismen untersuchte W. Henneberg (W. Brauer. 1906, 188). Die Versuche zeigen, daß ein höheres Erhitzen als das bei der Verzuckerung oft angewandte (62° $^1/_2$ Stunde) für die gewöhnlichen Verhältnisse völlig unnötig ist. Die Arten, die infolge der Sporenbildung diese Temperatur zu überleben vermögen, sterben auch bei 90°, vielfach auch bei länger andauernder Siedetemperatur (100°) nicht ab. Diese haben also in unseren modernen gut geleiteten Betrieben gar keine Bedeutung mehr, da sie in vorschriftsmäßig angesäuerten Maischen überhaupt nicht zur Entwickelung kommen können. Im allgemeinen kommen in der Praxis ganz unnötig hohe „Abtötungstemperaturen“ zur Anwendung. So wird z. B. angeraten, daß das Hefengut nach dem Verzuckern auf 70° (56° R.) oder sogar auf 75° (60° R.) erhitzt werden soll. — Es genügt 62° (50° R.) $^1/_2$ Stunde, also die Verzuckerungstemperatur, vollständig. Das Hefengut soll nach dem Säuern $^1/_2$ Stunde auf 75° erhitzt werden. Es würde aber z. B. 72,5° 1 Minute oder 65° 10 Minuten völlig genügen, um auch den besonders „wärmefesten“ Kulturmilchsäurebacillus abzutöten. Im Vormaischbottich soll bei Anwendung von schlechtem Malz bis zu 67° nach der Verzuckerung erhitzt werden. Schlechteres Malz (selbst bei Zusatz von stinkend fauligem Malzschrot) dürfte wohl kaum vorkommen, und doch genügte auch hier 62° $^1/_2$ Stunde zur Abtötung völlig.

Die Vermälzung einer Gerste mit hohem Eiweißgehalt beschreibt T. Hajek (Z. Brauw. 1906, 171). Die Gerste enthielt:

Wasser	12,9
Extrakt lufttrocken	62,9
Extrakt in der Trockensubstanz	72,2
Eiweiß " " "	17,27

Die Untersuchung der Malze ergab:

	Dunkles Malz	Helles Malz
Wassergehalt	2,40	3,90
Extrakt lufttrocken (Feinmehl)	70,23	69,67
" Trockensubstanz "	71,96	72,49
Maltose in 100 Extrakt	63,68	68,60
Zucker zu Nichtzucker	1:0,570	1:0,458
Eiweiß in 100 Extrakt	7,97	8,50
Farbe der Laboratoriumswürze $n/_{10}$-Jodlösung	0,56 cc	0,26 cc
" " 10proz. Würze $n/_{10}$-Jodlösung	0,70 cc	0,32 cc
Verzuckerungszeit	10 Minuten	10 Minuten
Geruch der Maische	röstaromatisch	mehlig
Bruch " "	gut	gut
Ablauf der Würze	rasch	rasch
Aussehen der Würze	feurig	glänzend

Beide Malze waren für Brauzwecke ungeeignet.

Die Wanderung des Stickstoffes im Mälzereiprozeß nach H. T. Brown bespricht E. Jalowetz (Z. Bierbr. 1906, 608); z. B. Ungarische Gerste. 10tägige Keimzeit auf der Tenne. Stickstoffgehalt in 100 Körnern ursprünglicher Gerste = 0,0492 g.

	Stickstoff in Gramm		
	Endosperme	Keime, befreit von den Würzelchen	Würzelchen
Nach dem Weichen	0,0438	0,0077	—
3 Tage auf der Tenne	0,0399	0,0088	—
5 " " " "	0,0363	0,0091	0,0045
7 " " " "	0,0312	0,0113	0,0051
9 " " " "	0,0283	0,0125	0,0058
Ersten Tag auf der Darre	0,0287	0,0134	0,0048

Eigenschaften des Malzextraktes. Nach L. Maquenne und E. Roux (C. r. 142, 1387) nimmt die Wirksamkeit eines in der Kälte bereiteten Malzextraktes infolge einer Art Selbsterregung im Ruhestande zu; letztere scheint mit seiner Proteolyse in Beziehung zu stehen. Der vorteilhafte Einfluß gewisser Säuren auf das Malz besteht in der Herstellung dieses neuen Gleichgewichtszustandes. Bei der normalen Verzuckerung der Stärke verläuft der Vorgang so, als wenn das Amylopektin allein durch eine bei der Selbsterregung des Malzes abgeschiedene Diastase angegriffen worden wäre.

Chemie der Gerstenspelzen. Nach H. Seyffert (W. Brauer. 1906, 545) enthalten die Gerstenspelzen widerlich bittere Stoffe, welche sehr schwer löslich in reinem Wasser, leicht löslich in carbonathaltigem sind. Beim Weichen der Gerste wird ein weiches Wasser sie unberührt lassen, während ein an Carbonaten reiches Wasser sie mehr oder weniger extrahieren wird. Damit würden sie aus dem Brauprozesse entfernt. Dies ist ein weiterer Grund, warum mäßig harte Wässer sich zum Mälzen im allgemeinen besser eignen, als übermäßig weiche Wässer.

Hordenin aus Gerstenspelzen und Malz ist nach Léger und L. Camus (C. r. 142, 108 u. 110) schwach giftig.

Malzkaufbedingungen bespricht eingehend F. Schönfeld (W. Brauer. 1906, 701). Beachtenswert sind folgende

Vorschriften über die Lieferung von Malz an die Versuchs- und Lehrbrauerei.

1. Jeder Offerte ist ein Muster von mindestens 1 k beizufügen.
2. Die Einsendung hat in verschlossenen, trockenen Flaschen oder gut schließenden Blechbüchsen zu erfolgen.
3. Bei der Einsendung ist anzugeben: a) Die Herkunft der bezüglichen Gerste. b) Die Art der Weiche (ob gewöhnliche oder Luft-Wasserweichverfahren) sowie die Zeitdauer der Weiche. c) Die Art der Behandlung auf der Tenne und Länge der Keimzeit. d) Die Darrzeit und Abdarrtemperatur. e) Die Analyse des Malzes, enthaltend Wassergehalt, Extraktgehalt im Grobschrot (Einstellung nach Mühle Seck 25) und Feinmehl, bei 17,5° in Prozenten nach Balling bestimmt, Farbentiefe der Würze und Eiweißgehalt.
4. Für das gelieferte Malz wird folgende Behandlung auf Tenne und Darre verlangt: a) Die Haufentemperatur soll 20° nicht übersteigen. b) Die Abdarrtemperatur für das helle Malz soll mindestens 80° im Malz gemessen sein und 3 Stunden gehalten werden; die Abdarrtemperatur für das dunkle soll mindestens 100° im Malz gemessen sein und 4 Stunden gehalten werden. c) Die Farbe der Würze des gelieferten hellen Malzes soll 0,22 cc $^1/_{10}$ Normal-Jod nicht übersteigen und die des dunklen Malzes nicht weniger als 0,7 cc $^1/_{10}$ Normal-Jod betragen.
5. Das gelieferte Malz muß dem Kaufmuster entsprechen. Ein Einspruch gegen die von jeder Lieferung von seiten des Betriebslaboratoriums ausgeführte Analyse ist unzulässig.
6. Der Wassergehalt des gelieferten Malzes darf 5 Proz. nicht übersteigen.
7. Der Extraktgehalt in 100 Teilen des wasserfreien Malzes, im Laboratoriums-Grobschrot bei 17,5° in Extraktprozenten nach Balling bestimmt, darf nicht niedriger sein als der Extraktgehalt des Kaufmusters.
8. Der Eiweißgehalt (in 100 Teilen wasserfreier Substanz) darf 11 Proz. nicht übersteigen.
9. Die Lieferung hat auf Abruf innerhalb eines Jahres per Bahn frei Berlin zu erfolgen.

Malzuntersuchungen. H. Hanow (W. Brauer. 1906, 58, 722) berichtet über ausgeführte Analysen.

Vereinbarungen zur einheitlichen Ausführung der Malzanalyse in England (J. Brew. 1906, 1; Z. Bierbr. 1906, 105).

Der Wert eines Malzes liegt nach A. Fernbach (Ann. brasser. 1906 Nr. 12; Z. Bierbr. 1906, 349) nicht allein in dem Gehalte an Amylase und in der Beschaffenheit des Mehlkörpers; es muß auch eine bestimmte Zusammensetzung hinsichtlich der Stickstoffverbindungen

haben und einen bestimmten Gehalt an proteolytischem Enzym. Glücklicherweise findet sich infolge der Analogie in der Wirksamkeit der beiden Diastasegruppen eine Harmonie zwischen der Zusammensetzung der Kohlenhydrate und der Stickstoffkörper verwirklicht. Sind die Bedingungen zur Maltosebildung sehr günstig, so sind dieselben auch günstig zur Bildung leicht assimilierbarer Stickstoffkörper.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes in Malzen empfiehlt J. Jais (Z. Brauw. 1906, 169) den Uhlschen Trockenschrank.

Schnittprobe und Mülbigkeitsgrad der Darrmalze. Nach E. Prior (Z. Bierbr. 1906, Sonderabdr.) wird das aus 50 g Malz auf der Seckmühle gewonnene Schrot auf dem Vogelschen Sieb ausgeschüttelt und der erhaltene Mehlanteil gewogen. Derselbe ist bei mürben Malzen größer als bei harten und glasigen. Prior bezeichnet mit Mürbigkeitsgrad I „sehr mürbe Malze", deren Schrot mehr als 40 Proz. Mehl enthält, mit II „mürbe Malze", deren Schrot 35 bis 40,9 Proz. Mehl, mit III „harte Malze", deren Schrot 30 bis 34,9 Proz. Mehl, mit IV „sehr harte Malze", deren Schrot unter 30 Proz. Mehl ergibt.

Beurteilung des Malzes nach der Schnittprobe. Nach Bergdolt (Z. Brauw. 1906, 365) gibt die Schnittprobe keine zuverlässigen Resultate und deshalb auch keine sicheren Anhaltspunkte zur Beurteilung eines Malzes.

Apparat zum Entkeimen von Malzproben und seine Verwendung für die Betriebskontrolle bespricht F. Eckhardt (Z. Brauw. 1906, 366), — Bergdolt (das. S. 549) eine Laboratoriums-Malzmühle für Feinschrot.

Malzuntersuchung in geschlossenen Bechern beschreibt Pankrath (Z. Brauw. 1906, 377).

Farbbestimmung in Malzen nach M. Bermann (W. Brauer. 1906, 585).

Zur Herstellung von Reindiastase wird nach S. Fränkel (D. R. P. Nr. 173 232) gewaschenes Malz mit kaltem Wasser eingemaischt und nach einer Stunde etwa der sog. kalte Auszug, welcher die größte Menge an Diastase enthält, durch Kieselgur-, Kaolin- oder Sandsteinfilter filtriert und das Filtrat in sterilen Gefäßen aufgefangen. Das erhaltene Filtrat wird mit der Reinkultur einer hoch vergärenden Hefe versetzt, welche, wie z. B. Frohberg- und Logoshefe, nicht nur Zuckerarten, sondern auch höhere Kohlehydrate vergärt, worauf man die Gärung bei passender Temperatur, u. U. auch unter Anwendung von Vakuum einleitet und durchführt. Hierbei tritt einerseits eine vollkommene Vergärung der Kohlehydrate ein, während andererseits durch die bei der Gärung stattfindende Vermehrung des Gärungserregers die stickstoffhaltigen Substanzen aufgebraucht werden. — Quantitative Versuche haben gezeigt, daß das diastatische Vermögen der Flüssigkeit weder durch Gärung noch durch Filtration durch Tonfilter u. dgl. eine

Einbuße erleidet. Wird die Vergärung im Vakuum bei passender Temperatur durchgeführt, so kann bei Vorhandensein entsprechender Einrichtungen gleichzeitig mit dem Gärungsvorgang die Abdestillierung des gebildeten Alkohols stattfinden. Die nach Beendigung der Gärung erhaltene klare Flüssigkeit wird im Vakuum bei niederer Temperatur eingedampft, wobei, sofern dies nicht schon früher geschehen ist, der gebildete Alkohol gewonnen werden kann. Das eingedampfte Produkt wird hierauf in bekannter Weise von allen dialysierbaren Körpern befreit und endlich getrocknet.

Diastasegehalt des Malzes. Nach Versuchen von G. Ellrodt (W. Brauer. 1906, 243) ist selbst bei gleichem Eiweißgehalt und bedeutend schlechterer Keimfähigkeit eine kleinkörnige Gerste vom Tausendkörnergewicht 29 bis 30 g einer solchen vom Tausendkörnergewicht 44 bis 45 g in Bezug auf Diastasebildung weit überlegen. Da nun für die Brennerei hauptsächlich der Diastasegehalt, für die Brauerei dagegen der Extraktgehalt eines Malzes von Bedeutung ist, so sind Gersten mit niedrigem Tausendkörner- und Hektolitergewicht und hohem Eiweißgehalt als Brennereigersten, dagegen solche mit hohem Tausendkörner- und Hektolitergewicht und niederem Eiweißgehalt als Braugersten zu bezeichnen. (Z. Spirit. 1906, 210.)

Einfluß amphoterer Elektrolyte auf Diastase. Nach J. S. Ford und J. M. Guthrie (Trans. Chem. Soc. 89, 70) besitzen Asparagin und die Aminosäure keinen spezifisch erhöhenden Einfluß auf die Wirkung der Diastase: die scheinbare Erhöhung der Wirkung, welche manchmal auf Zufuhr dieser amphoteren Verbindungen (oder schwacher Säuren) beobachtet wird, rührt davon her, daß sie alkalische oder andere Verunreinigungen in der Stärke oder der Enzymlösung neutralisieren. Normale diastatische Wirkung findet statt in neutraler Lösung. In der Pflanzensubstanz wird diese Neutralität zu Wege gebracht durch den Gleichgewichtszustand zwischen den vorhandenen basischen und sauren Verbindungen. So lange die Bedingungen, die von Einfluß sind auf die Wirkung der Enzyme, nicht genau festgestellt sind, ist es nicht ratsam, mathematische Gesetze aufzustellen bezüglich der Kinetik der enzymatischen Hydrolyse. Gereinigte lösliche Stärke hat die Eigenschaft einer ganz schwachen Säure; sie kann negative Ionen liefern unter dem Einfluß stark positiver. (W. Brauer. 1906, 710.)

Diastase. Versuche von S. Fränkel und M. Hamburg (Z. Biochem. 1906, 389) ergaben, daß wenn Diastaselösung gegen gekochtes Brunnenwasser dialysierte, eine Trennung der beiden Hauptgruppen der Diastasen erzielt werden konnte. Es zeigte sich, daß in das Wasser vornehmlich die verzuckernden Diastasen hineingehen, die verflüssigenden Diastasen innerhalb der Dialysiermembran bleiben. Während die verzuckernde Kraft des Membraninhaltes eine Abnahme erfuhr, zeigte sich die verflüssigende Kraft desselben unverändert. Man kann daraus schließen, daß diese beiden Diastasen eine verschiedene Größe des Moleküles besitzen, so daß die Annahme, daß die Diastase

einheitlicher Natur sei und ihre Wirkung auf die verschiedenen Einwirkungstemperaturen zurückzuführen sei, hinfällig wird. Prior (Z. Bierbr. 1906, 405) macht Bemerkungen dazu.

Hopfen. Die Hopfendarre von J. Lorber (D. R. P. Nr. 169 852) ist mit oberhalb der Mündung des Heißluftschachtes angeordneter Verteilungsplatte versehen.

Hopfen des Jahres 1905 untersuchte J. Satava (Böhm. Bier. 33 Nr. 10). Von den chemischen Untersuchungen mögen folgende mitgeteilt werden:

Herkunft	Durchschnittl. Gewicht von 1 Zapfen in mg	Wassergehalt	Gesamt-bitterstoff	α-Bitterstoff	β-Bitterstoff	Verhältnis von α zu den Gesamt-Bitterstoff.	Gerbstoff
			in der Trockensubstanz				
Böhmen:							
Pochwalow (Saaz-Rakonitz)	225	10,25	8,89	3,44	5,45	38,7	3,29
Groß-Lippen „	146	10,27	9,70	3,53	6,17	36,4	3,11
Nesuchin „	178	10,14	9,50	3,84	5,66	40,4	3,37
Herrendorf „	228	9,74	9,12	3,95	5,17	43,3	3.52
Jungferteinitz „	175	9,90	8,77	3,57	5,20	40,7	3,05
Laun (Versuchsgarten, Saaz-Rakonitz)	121	10,63	8,14	3,28	4,86	40,3	2,99
Bechlin (Raudnitz) . . .	254	11,62	8,41	3,29	5,12	39,1	3,26
Auschaer Rothopfen Ia. .	159	10,63	9,16	3,46	5,70	37,8	3,64
„ Grünhopfen Ia. .	176	10,80	6,02	2,07	3,95	34,4	3,78
„ „ IIa. .	117	10,26	5,64	1,53	4,11	27,1	3,40
Mähren:							
Trschitzer Ia.	160	10,26	9,70	4,12	5,58	42,5	4,01
„ IIa.	153	10,49	8,94	3,80	5,14	42,5	3,84
—	141	10,29	9,36	4,15	5,21	44,3	3,62
Bayern:							
Spalter Nr. 1	116	10,00	12,99	5,45	7,44	42,0	2,70
Spalter Nr. 2	130	11,07	10,69	3,88	6,81	36,3	2,92
Wolnzacher	156	11,00	10,32	4,04	6,28	39,1	3,65
Fränkischer	136	9,92	10,43	3,41	7,02	32,7	3,00
Elsaß:							
Oberhofener	120	9,78	8,59	3,51	5,08	40,9	3,09

Mikroorganismen des Hopfens untersuchten A. Fischer und M. Kuensberg (Letters Brew. 1906, 268). Die erhaltenen Kulturen bestanden aus Hefen, Schimmelpilzen und Bakterien; von letzteren waren Kurzstäbchen vorherrschend. Sarcinen konnten nicht nachgewiesen werden. An Bakterien wurden von 7 Hopfenmustern 9 verschiedene Arten isoliert. Sämtliche Bakterien wurden in fertiges

Flaschenbier geimpft und während 14 Tagen im Thermostaten beobachtet. In fast allen Flaschen trat eine Vermehrung der Bakterien ein. Im Laufe der Zeit waren sie jedoch abgestorben. Schädliche Wirkungen konnten nicht festgestellt werden.

Österreichischen Moorhopfen untersuchte H. Wichmann (Z. Bierbr. 1906, 607).

Würze und Bier. Einmaischrohr von R. Haase (D. R. P. Nr. 178 094). Der Maischbottich *a* (Fig. 17) erhält das Maischgut durch das Rohr *b* zugeführt, während der propellerartige Rührer *d* das Wasser des Bottichs in Umdrehung versetzt. Das untere Ende des Rohres *b*

Fig. 17.

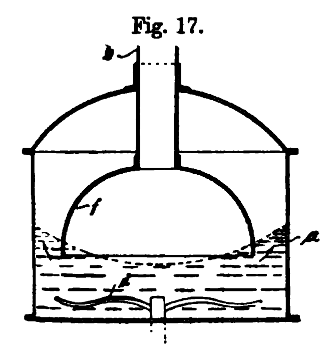
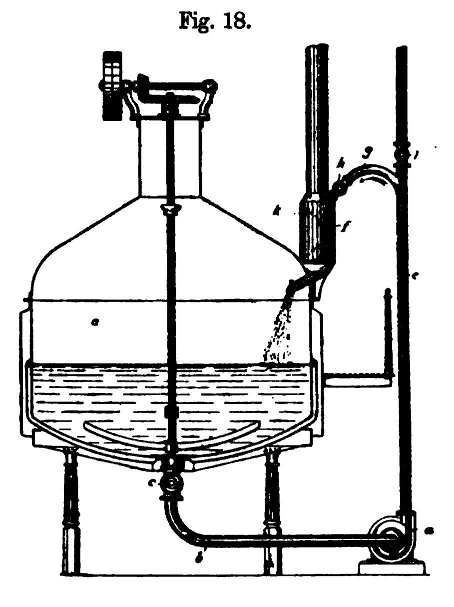


Fig. 18.



besitzt eine glockenförmige Erweiterung *f*, die das schnelle und staubfreie Einmaischen herbeiführt.

Verfahren zum Einmaischen des zur Bereitung von Brauereimaische dienenden Malzschrotes oder Malzmehles von F. Rutschmann (D. R. P. Nr. 173 769). An den Boden des Maischbottichs *a* (Fig. 18), an dessen tiefster Stelle, ist das übliche Abzugsrohr *b* mit Ventil *c* angeschlossen, durch welches die Maisch- und Bierpumpe *d* die Maische oder die Bierwürze nach beendetem Maischen aus dem Bottich absaugt und durch das Rohr *e* in die Braupfanne oder in einen sonstigen Behälter weiter drückt. Bedient man sich einer solchen bekannten Maischanlage zur Ausführung des vorliegenden Verfahrens, so hat man nur nötig, zwischen dem Vormaischer *f* und dem Rohre *e* eine Verbindung *g* mit Ventil *h* herzustellen und das für die Rohrleitung *e* ohnedies erforderliche Ventil *i* hinter dieser Verbindung in das Rohr *e* einzuschalten. Öffnet man sodann die Ventile *c* und *h*, schließt das Ventil *i* und setzt die Pumpe *d* in Betrieb, so beginnt sofort der Kreislauf des Wassers bez. der Maische durch den Vormaischer *f* hindurch.

Verfahren zum Abkühlen der Maischen und Würzen vom Siedepunkte bis auf Verzuckerungstemperatur mittels Luft von F. Rutschmann (D. R. P. Nr. 178 973) ist dadurch gekennzeichnet, daß zur beschleunigten Ausscheidung der unlöslichen Eiweißstoffe kalte Luft von unten her durch die Maische selbst hindurchgeführt wird. — Zur Lufteinführung wird in der Nähe des Bodens des Bottichs *a* (Fig. 18) unterhalb des Rührflügels ein Rohrkranz so angeordnet, daß er die Bewegung des Rührflügels nicht hindert, oder es werden mehrere solcher Rohrkränze oder auch eine oder mehrere Rohrschlangen am Mantel oder am Boden des Bottichs befestigt.

Brauverfahren für in Grieß, Mehl und Hülsen zerlegtes Malz. Nach R. Kubessa (D. R. P. Nr. 175 021) werden die Hülsen in trockenem Zustande oder in Form einer Hülsenmaische oder nur der von der Hülsenmaische abgetrennte flüssige Anteil der kochenden oder gekochten Grießmaische vor dem Zumaischen des Mehles zugesetzt, zum Zweck der Herabsetzung der Temperatur der Grießmaische auf die gewünschte Verzuckerungstemperatur und der möglichsten Beschränkung der zum Maischen erforderlichen Wassermenge. Bei dieser Art der Benutzung der Hülsen des Schrotguts zur vorherigen Temperaturherabsetzung der kochenden oder gekochten Grießmaische vor Zufügung der mehligen Bestandteile des Schrotguts ergibt sich der Vorteil, daß in jedem Falle das Mehl mit weit weniger kaltem Wasser als sonst zugemaischt werden kann, um in einem Wurf die gewünschte Verzuckerungstemperatur zu erreichen, und daß man infolgedessen eine weit dickflüssigere Maische und weniger, aber höherprozentige Vorderwürze erhält, was von Einfluß auf die Extraktgewinnung ist, da man hierdurch in die Lage versetzt wird, die Nachgüsse vergrößern zu können. Man kann u. U. sogar das Mehl einfach ohne vorherige Vermischung mit kaltem Wasser, also ganz trocken, der in der angegebenen Weise unter Benutzung der Hülsen des Schrotguts in ihrer Temperatur entsprechend herabgesetzten Grießmaische zusetzen.

Bereitung von Bierwürze aus Malz in ununterbrochenem Betriebe von A. Hellwig (D. R. P. Nr. 171 170).

Treberaufhack- und Austrebermaschine mit Hackern, die um wagrechte Wellen laufen, der Berliner Aktiengesellschaft für Eisengießerei und Maschinenfabrikation (D. R. P. Nr. 171 771), ist dadurch gekennzeichnet, daß auf einer Welle die am Bottichumfang befindlichen Hauer und auf einer zweiten Welle die an der Mitte des Bottichs befindlichen Hauer befestigt sind und daß zugleich die erstere sich schneller dreht als die zweite, zum Zwecke, die Hauer bei angemessener Geschwindigkeit auch in Bahnen von angemessener Entfernung durch die Treber zu führen.

Gewinnung von Würze mittels Schleuderns. Nach M. Güttner und R. Baeger (D. R. P. Nr. 165 002, 172 563) wird die Maische während des Schleuderns über eine Treberschicht geführt, deren Dicke zuerst sehr gering ist, dann jedoch allmählich zunimmt.

So lange die Treberschicht eine geringe Dicke besitzt, setzt sie dem Durchgang der unter dem Einfluß des Schleuderns gefällten Eiweißstoffe keinen wesentlichen Widerstand entgegen, so daß diese durch die Löcher der Zarge entweichen können. Der innerhalb der Schleudertrommel vorhandene Behälter für die Treber ist daher so bemessen, daß die Dicke der Treberschicht erst dann eine gewisse Größe überschreitet, wenn die gefällten Eiweißstoffe mit einem Teil der Würze entfernt sind. Die nunmehr von gefällten Eiweißstoffen freie Würze vermag dann die Treberschicht von allmählich zunehmender Dicke zu durchdringen, wodurch die Bildung einer den Durchgang der Würze hindernden, aus Trebern und Eiweißstoffen bestehenden Masse verhindert wird. Um die Scheidung der Eiweißstoffe von der Würze zu bewirken, kann die eiweißstoffhaltige Würze in bekannter Weise über eine Reihe konzentrisch angeordneter, mit der gelochten Zarge rotierender Wandungen derart geführt werden, daß die schweren Eiweißstoffe an die Innenwandung dieser ringförmigen Wandungen gepreßt werden, während die klare Würze an der Wandung des innersten Ringes durch ein Schälrohr abgeführt wird.

Schleudertrommel mit Entlastung der Lager durch den Auftrieb einer Flüssigkeit von V. Lapp (D. R. P. Nr. 176 197) ist dadurch gekennzeichnet, daß auf der Welle der Schleudertrommel eine zweite Trommel innerhalb eines Entlastungsflüssigkeit aufnehmenden Behälters angeordnet ist.

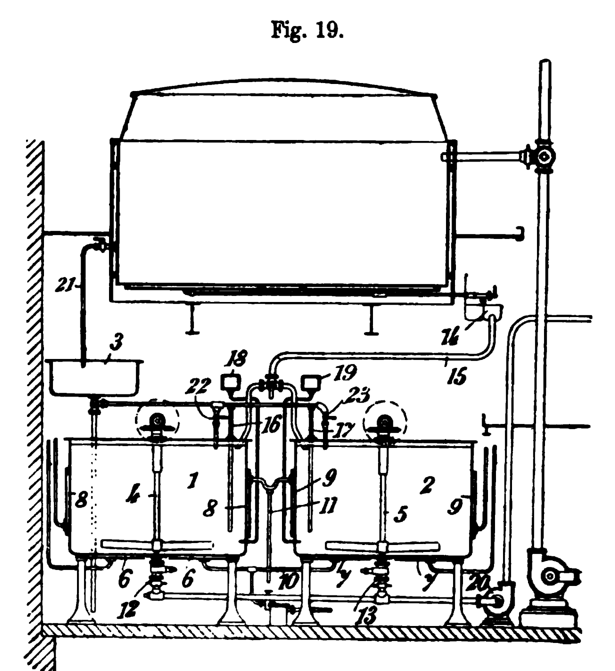
Maischverfahren, bei dem die Maische auf die gewünschte Verzuckerungstemperatur durch Vermischen einer peptonisierten Malzmaische mit einer Erwärmungsflüssigkeit oder einer heißen gekochten Rohfruchtmaische gebracht wird, von J. Schneible (D. R. P. Nr. 172 214), ist dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Flüssigkeiten behufs Mischens in entsprechend starken und geregelten Strahlen, z. B. mittels einer Zentrifugalpumpe miteinander in Berührung gebracht werden, so daß die gewünschte Temperatur der Malzmaische sofort erreicht wird.

Herstellung von Bierwürze aus Malzfeinschrot. Nach L. Rübsam (D. R. P. Nr. 174 881) geschieht das Maischen mit Malzfeinschrot von mindestens 40 Proz. Mehlgehalt beliebig nach dem Dickmaisch-, dem Lautermaisch- oder dem Infusionsverfahren, wobei mit 70 bis 75° verzuckert wird. Während des ganzen Abläuterungsvorganges wird nun durch eine passende Heizeinrichtung die Temperatur der Würze im Läuterbottich auf 70 bis 75° der Abmaischtemperatur, erhalten. Das Verfahren ermöglicht eine Extraktausbeute, die sogar über die sog. Laboratoriumsausbeute hinausgeht. Der Charakter und der Geschmack des Bieres werden in keiner Weise beeinträchtigt und die Notwendigkeit einer Nachzuckerung ist ausgeschlossen.

Verfahren zum Nachzuckern von bei hoher, 70° übersteigender Temperatur gewonnener Würze von R. Dietsche (D. R. P. Nr. 178 477) ist dadurch gekennzeichnet, daß

sofort beim Beginn des Abläuterns ein Teil der Stammwürze nachverzuckert, in den Hopfenkessel gebracht und dort gekocht wird, während die im weiteren Verlauf des Abläuterns gezogenen Teile der Stammwürze sowie die Nachwürzen in gleicher Weise behandelt werden, zu dem Zweck, den Sud möglichst zu beschleunigen. — Es wird durch die Leitung *21* (Fig. 19) der Maische eine bestimmte Menge klarer Diastaselösung entnommen und in das Aufbewahrungsgefäß *3* geleitet. Beim

Fig. 19.



Beginn des Abläuterns wird das Gefäß *1* mit Stammwürze angefüllt, dessen Größe so bemessen ist, daß es etwa die Hälfte der Stammwürze faßt. Sobald das Gefäß *1* gefüllt ist, wird der Dreiweghahn der Leitung *15* umgestellt und die zweite Hälfte Stammwürze in das Gefäß *2* geleitet. Unterdessen setzt man das Rührwerk *4* im Gefäß *1* in Bewegung und leitet Kühlwasser durch den Doppelmantel *8*. Ist die Würze im Gefäß *1* auf die Verzuckerungstemperatur abgekühlt, was an den Thermometern *16* und *18* zu ersehen ist, so öffnet man den Hahn *22* und läßt etwa den fünften Teil der Diastaselösung aus Gefäß *3* in das Gefäß *1* laufen. Durch Öffnen oder Schließen der Dampf- und Wasserzuleitungen für die Dampfheizung *6* und den Kühlmantel *8* ist man in der Lage, die Temperatur der Würze ganz genau auf der Verzuckerungstemperatur festzuhalten. Das Rührwerk *4* kann in Bewegung bleiben, bis das Gefäß *2* mit der zweiten Hälfte der Stammwürze fast ganz angefüllt ist. Sobald die Jodprobe zeigt, daß die Nachverzuckerung im Gefäß *1* vollendet ist, was

gewöhnlich schon wenige Minuten nach Zugabe der Diastaselösung der Fall sein wird, wird der Inhalt von *1* durch die Leitung *12* und die Pumpe *20* in den Hopfenkessel befördert und dort sofort ins Kochen gebracht. Unterdessen wird der Inhalt von *2* in gleicher Weise behandelt, indem man den Hahn *23* öffnet, das Rührwerk *5* in Bewegung setzt und dem Kühlwasser oder dem Dampf Zutritt zu *7* oder *9* gibt. Ist auch diese Würze nachverzuckert, so wird sie in gleicher Weise in den Hopfenkessel gepumpt. Unterdessen wurde das Gefäß *1* mit der durch den ersten Nachguß gewonnenen Würze oder einem Teil derselben angefüllt. Das Befüllen und Entleeren der Gefäße *1* und *2* und die Beförderung der verzuckerten Würze in den Hopfenkessel geht während des ganzen Abläuterns immer in der gleichen Art, wie beschrieben, abwechselungsweise vor sich. Hierdurch läßt sich eine wesentliche Zeitersparnis erzielen, und es ist eine vollkommene Sicherheit dafür geboten, daß die ganze Würze vollständig nachverzuckert ist.

Zur ununterbrochenen Maische- und Würzeherstellung wird nach Angabe der Deutschen Kapital-Versorgungs-Bank (D. R. P. Nr. 174 899) aus dem Läuterbottich abwechselnd die gesamte Würze nach dem einen oder dem anderen von zwei gleichwertigen Geschirren abgeläutert, wovon jedes abwechselnd für die Herstellung der Maische und das Kochen der Würze desselben Sudes dient; deren Inhalt wird nach dem Kochen der Gesamtmaische in den Läuterbottich gepumpt, aus dem die abgeläuterte Würze wieder in dasselbe Gefäß, in welchem vorher das Maischen und Kochen der Gesamtmaische durchgeführt wurde, zurückfließt, so daß immer abwechselnd in dem einen dieser Gefäße die Würze gekocht wird, während in dem anderen die Herstellung der Maische bez. aus diesem das Überpumpen der Maische in den Läuterbottich und in dieses Gefäß das Zurücklaufen der abgeläuterten Würze erfolgt, so daß keines der drei Geschirre (abgesehen von der nötigen Reinigungszeit) unbenutzt steht.

Heizkörper für Braupfannen von J. Decroës (D. R. P. Nr. 170 805) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Wände des Heizkörpers eine gegen die Längsachse geneigte Lage erhalten, zum Zwecke, ein erhöhtes Anpressen der gegenschleifenden Ketten und dadurch ein gründliches Reinerhalten der Wände von anhaftenden Teilen zu erzielen.

Apparat zum Entschalen von breiigen Massen, insbesondere von Maische, mit Preßkopf zur Veränderung des Druckes von P. Horstmann (D. R. P. Nr. 170 901).

Filterpresse zum Filtrieren der Würze und zum Nachläutern der Maische in Brauereien, bei welcher die Filterplatten durch eine Mittelwand in zwei getrennte Kammern geteilt sind und der gemeinsame Zulaufkanal innerhalb der Rahmen selbst liegt, von L. Dacier (D. R. P. Nr. 166 890).

Verteilungsgefäß für heiße oder gekochte Maische, die der im Maischbottich befindlichen kälteren Maische zugeführt wird,

von J. Knoblauch (D. R. P. Nr. 167 316), ist dadurch gekennzeichnet, daß das Gefäß mit wenigstens drei in gleichmäßiger Entfernung voneinander angebrachten Auslaufstutzen versehen ist, so daß die heiße Maische zwecks Verhinderung von Verbrühung über eine große Fläche der Maischoberfläche im Bottich verteilt ist.

Dampfkochapparat für Brauereizwecke mit in einzelnen Ebenen angeordneten, von einem rotierenden Dampfsammelcylinder getragenen Rohrschlangen oder Rohrbündeln von V. Kamp (D. R. P. Nr. 169 399) ist dadurch gekennzeichnet, daß die in je einer Ebene liegenden Schlangen oder Bündel aus hintereinander geschalteten Rohrelementen bestehen, deren Schenkel radial oder nahezu radial in den Dampfsammelcylinder münden.

Zur Herstellung eines Extraktes zum Färben von Würze oder Bier wird nach O. Gürth (D. R. P. Nr. 165 044) zur Herstellung des Extraktes an Stelle von Würze (nach Pat. 118535) eine Mischung von diastasehaltiger Würze und Bier und statt zersetzter Hefe nicht zersetzte Hefe verwendet.

Verfahren zur Vergärung von Bierwürze von L. Nathan (D. R. P. Nr. 176017) ist gekennzeichnet durch die Kombination, daß die Würze bewegt und ihr eine auf eine beliebige Weise abgemessene Luftmenge zugeführt wird, welche unterhalb der von der Würze bei dem vollständigen Erkalten freiwillig aufnehmbaren Menge liegt. — Die heiße Würze läuft in ein steriles Gefäß, in welchem sie sich abkühlt. Wenn die Temperatur auf etwa 50° gesunken ist, wird die Zufuhr der Luft, die durch einen Wattepfropfen aus der freien Atmosphäre erfolgen kann, abgeschlossen und der obere Gefäßteil mit einer Leitung steriler Kohlensäure in Verbindung gesetzt. Hierauf nimmt man die Abkühlung weiter bis zu der Temperatur vor, bei welcher die Gärung vor sich gehen soll, und setzt dann die Hefemenge zu, welche im richtigen Verhältnis zu der Luftmenge stehen muß. Hierauf setzt die Gärung ein, während ein ständiges Umrühren stattfindet. — Die nötige Luftmenge ändert sich naturgemäß entsprechend der verwendeten Würze und Hefe und dem von dem Bier verlangten Geschmack. Als Zeichen für die richtige Entwickelung der Hefe gilt, daß die Hefenernte etwa das Vierfache der Hefenaussaat ist. Wenn also der erste Versuch, der die Luftzufuhr bei etwa 50° abschneidet, zu viel oder zu wenig Hefe ergibt, so wird das nächste Mal weniger oder mehr Luft zuzufügen sein, bez. wenn die Ernte zu gering ist, noch nachträglich ein wenig Luft einzuführen sein. — Wird die Bewegung durch Einblasen von Kohlensäure herbeigeführt, so muß die Luftmenge, welche bei der Abkühlung der Bierwürze zugeführt wird, um so viel größer sein, als durch das Einblasen von Kohlensäure infolge deren Giftwirkung die Vermehrung der Hefe geringer wird. Die Bewegung mittels Kohlensäure hat gleichzeitig die bekannte Wirkung, daß das entsprechende Jungbukett teilweise von der Kohlensäure fortgeführt wird, so daß die bekannte nachträgliche Behandlung des Bieres nach vollendeter

Gärung mit durchströmender Kohlensäure einen geringeren Umfang annimmt.

Einrichtung zum Pasteurisieren von Bier o. dgl. in mehreren Transportgefäßen unter Benutzung eines einzigen, gemeinsamen Expansionsgefäßes von V. Lapp (D. R. P. Nr. 165 484).

Verfahren zum Pasteurisieren von Bier unter Luftabschluß von J. Zschack (D. R. P. Nr. 173 770) ist dadurch gekennzeichnet, daß das Bier aus den Lagerfässern durch eine Heiz- und eine Kühlvorrichtung hindurch in einen zuvor evakuierten, sterilen Behälter gesaugt und in diesem durch Drehen des Behälters mit der während des Erhitzens ausgetretenen Kohlensäure wieder verbunden wird.

Pasteurisiervorrichtung, in welcher die mit der zu behandelnden Flüssigkeit gefüllten Flaschen durch eine Reihe von Kammern geführt werden, die verschieden temperierte Flüssigkeiten enthalten, von Goldman & Cp. (D. R. P. Nr. 169 400).

Pasteurisierapparat, dessen getrennte Räume je zwei und zwei durch Kanäle in der Scheidewand verbunden sind, von A. Pindstofte (D. R. P. Nr. 171 483), ist gekennzeichnet durch die Anordnung, daß die Kanäle in jeder Scheidewand sowohl Zulauf als auch Ablauf zugleich oben und unten haben, so daß die Flüssigkeit, die das Erwärmen und Abkühlen bewirkt, von jedem Raum sowohl oben als auch unten zu dem anstoßenden Raum geführt wird.

Verschließvorrichtung für Pasteurisiergefäße des Eisenhüttenwerk Thale (D. R. P. Nr. 167 961).

Pasteurisierfaß. Nach Müller & Cp. (D. R. P. Nr. 172 952) ist das Ausdehnungsgefäß auf dem Bierfaß befestigt. — Nach F. Knipping (D. R. P. Nr. 167 136) stehen die mit Bier o. dgl. gefüllten Fässer durch eine gemeinsame, für jedes einzelne Faß abschließbare Leitung mit einem Kohlensäure o. dgl. unter Druck enthaltenden Behälter einerseits und mit einer Wassersäule andererseits derart in Verbindung, daß während des Pasteurisierens und Abkühlens des Bieres der Druck in den Fässern sich selbsttätig regelt und nahezu konstant bleibt.

Ventileinrichtung zur Regelung des Druckes in zur Herstellung von sterilem Bier dienenden Warmwassergefäßen und zur Sicherung der Hähne gegen falsche Einstellung von D. Kainsoop und J. F. Bergo (D. R. P. Nr. 175 779).

Den Einfluß verschiedener Brauwässer auf den Maischprozeß untersuchte O. Pankrath (Z. Brauw. 1906, 680). Ermittelungen der Sudhausausbeuten, bei denen das Brunnenwasser zum Maischen gebraucht wurde, ergaben, daß die Laboratoriumsausbeute des (Grob-)Schrotes stets erreicht und teilweise sogar überschritten wurde. Bei dem an kohlensaurem Kalk reichen und gipsarmen Quellwasser blieben die Sudhausausbeuten gegen die Laboratoriumsfeststellungen trotz sorgfältiger Auslaugung der Treber zurück, und es war auffallend, wie unter Verwendung der gleichen Malze die Ausbeuten um einige Zehntel emporschnellten, sobald an Stelle des Quellwassers ein sehr weiches

benutzt wurde, das bei den Untersuchungen im Laboratorium die gleichen Resultate lieferte, wie destilliertes Wasser. — Die Endvergärungen der Brunnenwasserbiere (Dreimaischverfahren) blieben um mehrere Prozente gegen diejenigen der Laboratoriumswürzen (destilliertes Wasser) zurück; die Gärungen zeigten prachtvolle Kräusen und die Hefen konnten verhältnismäßig lange geführt werden, ohne daß ein Nachlassen der Vergärung eintrat. Dagegen hielten sich die Endvergärungen der Quellwasserbiere ungefähr in denselben Grenzen, wie die der Laboratoriumswürzen, die Kräusen im Gärkeller waren verhältnismäßig niedrig und die Hefen mußten sehr häufig gewechselt werden, weil sie oft schon nach der fünften Führung nachließen.

Einfluß des Wassers auf die Verzuckerung. Nach Fernbach (Ann. brasser. 1906 Nr. 5) bildet sich bei der Verzuckerung der Stärke mit Malzauszug um so mehr Maltose, je mehr man sich der Neutralität gegen Helianthin nähert, und um so mehr Dextrin, je mehr man sich der Neutralität gegen Phthalein nähert. Der kohlensaure Kalk im Wasser neutralisiert die Säure und vermindert also die Acidität; er nähert die Reaktion der Maische der Neutralität gegen Phthalein, d. h. er verringert die Menge der gebildeten Maltose und erhöht dementsprechend die Menge des Dextrins; er setzt also den Vergärungsgrad herab. (W. Brauer. 1906, 160.)

Den Eisen- oder Tintengeschmack im Bier und dessen Ursachen bespricht H. Vogel (Z. Brauw. 1906, 137); die Hauptschuld haben die eisernen Spundbüchsen. Nach R. Wahl und N. H. Claussen (Am. Brewer. 1906, 145) gelangt das Eisen besonders beim Abfüllen in das Bier.

Einfluß des Eisens beim Brauen. Wenn nach R. E. Evans (Brew. Trade 1905 Nr. 234) der Eisengehalt des Bieres 4 mg im Liter übersteigt, so macht sich seine Gegenwart bemerkbar. Zunächst wird, bevor irgend ein metallischer Geschmack wahrnehmbar ist, die Vollmundigkeit außerordentlich vermindert. Bei der Gärung wird die Hefe stark benachteiligt.

Die Filterpresse in der Brauerei empfehlen M. J. Cannon und H. Brown (J. Inst. Brew. 12, 11), Bleisch (Z. Brauw. 1906, 478) ist nicht ganz damit einverstanden.

Um die Ausbeute im Sudhaus zu erhöhen, empfiehlt R. Heerde (W. Brauer. 1906, 628) die Maische von einem Sud nicht in einen Läuterbottich zu pumpen, sondern in alle zwei, so daß auf jeden Läuterbottich nur die Hälfte der gewöhnlichen Maischemenge kommt, so daß die Treberschicht eine nur halb so hohe ist als gewöhnlich, weshalb man wesentlich feiner schroten und die Treber leichter auslaugen, überhaupt besser und schneller läutern kann, was eine nicht unwesentliche Erhöhung der Ausbeute zur Folge hat.

Das Würzekochen in England beschreiben Malthew, J. Cannon und W. Fyffe (J. Inst. Brew. 1906, 36); Windisch (W. Brauer. 1906, 326) macht Bemerkungen dazu.

Dampfverbrauchbestimmung an Bierbraupfannen führte M. Tejessy (Z. Bierbr. 1906, 127) aus.

Cementgährbottiche hält W. Windisch (W. Brauer. 1906, 21 u. 140) für beachtenswert. (Vgl. S. 315.)

Das Yorkshire Gärverfahren in quadratischen Stein- bez. Schieferbottichen, für welche sich eine Größe von 80 bis 100 hl am geeignetsten erweist, während kleinere als 30 hl-Bottiche nach Glendinning (J. Inst. Brew. 1905 Nr. 5) nicht recht empfehlenswert sein sollen, ist hauptsächlich in den Grafschaften York und Lancaster im Gebrauch. (W. Brauer. 1906, 95.)

Zur Sarcinafrage macheu Bettges und Heller (W. Brauer. 1906, 69) Mitteilungen; die Infektion war durch die Gärbottiche veranlaßt. — H. Will (Z. Brauw. 1906, 577) bespricht den Nachweis von Sarcina, — F. Fuhrmann (Centr. Bakt. 16, 319) die Bakterienflora des Flaschenbieres.

Mammutpech kann nach F. Schönfeld und J. Dehnicke (W. Brauer. 1906, 412) als gutes Ersatzmittel für Pech zum Pichen von Transportgebinden angesehen werden.

Formalin zur Desinfektion von Lagerfässern unter Verwendung Scheringscher Formalinpastillen empfiehlt L. Eberlein (Z. Spirit. 1906, 433).

Die Praxis des Lagerkellerbetriebes bespricht Vogel (Z. Brauw. 1906, 505).

Bierschwand. Nach C. Bleisch (Z. Brauw. 1906, 325) schwankt der Gesamtverlust von der Pfanne bis zum Ausstoß im Transportgeschirr zwischen 14,5 bis 22 Proz. und setzt sich aus folgenden Faktoren zusammen:

1. Abkühlung von Kochtemperatur auf Anstelltemperatur	etwa 4 Proz.
2. Verdunstung auf dem Kühlschiff	etwa 4 bis 10 „
3. Verlust durch Hopfen und Kühlgeläger	„ 0,5 „ 2,5 „
4. Verlust vom Gärkeller bis zum Ausstoß	„ 4 „ 10 „

4 Proz. gehört zu den sehr guten Resultaten, 5 Proz. ist als gutes, 6 bis 7 Proz. als mittleres Resultat zu bezeichnen. Was über 7 Proz. hinausgeht, darf als schlechteres Resultat angesehen werden.

Das Pasteurisieren von Bier in geschichtlicher Darstellung bespricht sehr eingehend R. Heinzelmann (W. Brauer. 1906, 105), — H. Gronwald (das. S. 605) die Bierpasteurisierung in Transportfässern.

Nachdunkeln der hellen Biere. Nach C. Bleisch und K. Runck (Z. Brauw. 1906, 277) ist hierfür besonders wichtig, die Zusammensetzung des Brauwassers, indem ein starker Gehalt von kohlensaurem Kalk alle Zufärbungen ungemein begünstigt. Gips begünstigt die grünlich-gelbe Farbe der Biere. In geringerem Maße geben auch die kohlensauren Alkalien Zufärbungen, was für die Praxis jedoch nicht von solcher Bedeutung ist, da solche Brauwässer seltener vorkommen. Durch Gipsen, besonders aber durch Auskochen des Brau-

wassers auch des Anschwänzwassers kann die schädigende Wirkung auf die Farbe der hellen Biere hintangehalten werden. Ebenso kann dünnes Einmaischen, Ziehen von nicht zu dicken Maischen, Abkürzen der Kochzeiten mit Erfolg angewendet werden. Auch die folgenden Umstände, die für die Zufärbung bedeutungsvoll sind, beziehen sich im wesentlichen auf Brauwässer, welche viel kohlensauren Kalk enthalten, Betriebe, welche mit Brauwässern arbeiten, deren Härte im wesentlichen durch Gips bedingt ist oder welche nur wenig Härtegrade enthalten, werden meistens weniger Anstände hinsichtlich der Zufärbung haben. — Die Hopfenbestandteile bewirken wahrscheinlich zum größten Teile die Zufärbung der gehopften Würze durch Oxydationsvorgänge. Scheckige oder mißfarbige Hopfen, besonders aber ältere Jahrgänge sind zu vermeiden. — Die Zufärbung wird stark begünstigt durch Belüftung und hohe Temperaturen der Würze namentlich bei Gegenwart von kohlensaurem Kalk. Wirkungsvoll sind namentlich Temperaturen über 75°. Längeres Stehenlassen der Würze vor dem Ausschlagen, sowie in hoher Lage auf dem Kühlschiff und im Kühlschiffersatz sind zu vermeiden, da die Abkühlung der Würze von den höheren Temperaturen sehr verzögert wird. Pumpen, besonders Zentrifugal- und Kapselpumpen, welche aus irgend welchen Gründen Luft mitführen, begünstigen die Zufärbung stark. Luftabschluß verhindert fast jede Zufärbung. — In sehr tiefen Pfannen herrschen während des Kochens infolge des darauflastenden Druckes in den unteren Partien Temperaturen, welche nicht unwesentlich über 100° liegen und dadurch namentlich bei Gegenwart von kohlensaurem Kalk zufärbend wirken. Doch dürften diese Verhältnisse nicht direkt von so großer Bedeutung sein, so lange nicht extreme Verhältnisse hinsichtlich der vorübergehenden Härte des Wassers und in der Größe der Pfanne vorliegen. — Eiserne Pfannen werden im allgemeinen keinen Einfluß auf die Farbe des Bieres ausüben. Die Ansicht, daß bei kupfernen Pfannen durch die bessere Leitungsfähigkeit des Kupfers gegenüber Eisen Zufärbung stattfinden könne, ist experimentell schwer zu entscheiden, doch dürfte sie nach den praktischen Erfahrungen wenig Wahrscheinlichkeit für sich haben. Ob Feuer- oder Dampfkochung angewandt wird, ist für die Zufärbung gleichgültig. Bei der Einführung der Dampfkochung ist eine Zufärbung schon dadurch herbeigeführt worden, daß das Dampfzuführungsventil nicht vollständig geschlossen hat und Dampf in den Dampfboden der Pfanne eingetreten ist.

Obergärige Biere, besonders das Danziger Jopenbier bespricht P. Mumme (W. Brauer. 1906, 13). Es ist dieses ein obergäriges, hochkonzentriertes Bier, welches im Ausland mehr geschätzt und getrunken wird als in der Heimat, wo es oft nicht einmal dem Namen nach bekannt ist. Der eigenartige, an Portwein erinnernde Geruch und Geschmack, die Herstellungsweise, Gärung und Behandlung geben dem Jopenbier etwas Charakteristisches, denn es weicht von allen anderen obergärigen Bieren stark ab und steht in seiner Art wohl allein da. — Die Würze wird der Selbstgärung überlassen. Zunächst bildet

sich auf der Oberfläche eine dicke Decke, auf der alle möglichen Schimmelpilze wachsen. Diese Decken sind wieder bei den einzelnen Bottichen untereinander im Aussehen und in Stärke sehr verschieden, je nachdem die Pilze Angriffspunkte gefunden haben. Nach und nach hat sich die Hefe soweit entwickelt, daß sie im stande ist, Gärung hervorzurufen. — Die Decke, welche oft so stark ist, daß ein 20 Grammstück auf ihr nicht untersinkt, fängt an sich zu heben. Dieses ist der Zeitpunkt, in welchem die Bottiche abgedeckt werden müssen, denn schon nach 2 bis 3 Tagen beginnt eine sehr kräftige Gärung. Vorher wird noch die Schimmelschicht abgehoben, um ein Untersinken derselben zu vermeiden. Die Deckel haben nach vorn eine weite, etwas überragende Ausflußöffnung; durch diese Rinne stößt das Bier oft 8 bis 12 Tage lang große Mengen lockeren Schaum aus, der in untergestellten Fässern oder Wannen zum Absetzen aufgefangen wird, bis dann die Hauptgärung nachläßt und eine ruhige Nachgärung Platz greift. Der Schaum geht zurück, das ausgestoßene, sehr bittere Bier wird, nachdem der Deckel abgehoben, aufgefüllt, und der Bottich bleibt wieder sich selbst überlassen. Es erfolgt nun in demselben eine langandauernde Nachgärung und langsame Klärung, bei welcher die Trubteile nach unten gehen. — Eine Analyse des Jopenbieres ergab:

Alkohol	3,52	Proz.
Wirklicher Extrakt	45,04	„
Scheinbarer „	43,20	„
Berechnete Stammwürze . . .	49,94	„
Scheinbarer Vergärungsgrad . .	13,49	„
Wirklicher „ . .	9,81	„

Böhmische Biere werden besprochen (W. Brauer 1906, 17). In der Pilsener B. Brauerei besteht das Sudhaus aus einer Reihe einfacher Sudzeugen. Der Läuterboden bedeckt nur die Hälfte des Läuterbottichbodens, die Maischtemperaturen sind 28°, 38°, 48° und 58 bis 60° R. Die Verzuckerungstemperatur wird 15 bis 30 Minuten eingehalten, es werden nur Dickmaischen gezogen, die Würze kocht 2 Stunden, und es wird zu Anfang der Kochzeit die ganze Hopfengabe (nur feinster Saazer Hopfen) auf einmal zugesetzt. Man verwendet zu 100 hl Bier 22 hk Malz und 47 k Hopfen. Stammwürze 80 Proz., Nachguß 20 Proz.; es wird hier auch nur einmal umgehackt; das Abzugbier ist 11 Proz., das Lagerbier 12 Proz. stark. Im Gärkeller fassen die Bottiche je 25 hl; die Temperatur des Gärkellers ist 4° R.; es wird bei der gleichen Temperatur angestellt, und zwar nur mit niedrig vergärendem Münchener Zeug. Die Temperatur läßt man auf $6^1/_2$ bis 7° R. steigen; es wird ohne Schwimmer gearbeitet; Vergärung 55 bis 58 Proz.; am Tage vor dem Schlauchen werden die Bottiche abgehoben. — Die Bottiche sind unlackiert, werden mit Weißkalk behandelt und vor dem Anstellen mit Wasser, dem etwas Wacholder zugesetzt, gewaschen. Das Bier macht im Lagerkeller eine Lagerzeit von 8 bez. 12 Wochen durch, je nachdem es Abzug- oder Lagerbier ist; es wird auch hier ohne Späne gearbeitet,

die Lagerkellertemperatur schwankt zwischen $1^1/_2$ bis 2° R. Man läßt das Bier vier Wochen stoßen, und es wird zu diesem Zweck 3- bis 4mal nachgestochen; gespundet wird 14 Tage ohne Kräusen.

Stickstoffverbindungen im Biere bestimmte O. Miskovski (Z. Brauw. 1906, 309):

In 1 *l* Bier mg Stickstoff		In 1 *l* Bier mg	
Gesamt N	308 mg		
Eiweiß N nach Rümpler	188 "	Eiweißstoffe nach Rümpler	1175 mg
Eiweiß N nach Stutzer	112 "	Eiweißstoffe nach Stutzer	700 "
Ammon N	10 "		
Mit Magnesia koagulierend N	45 "		
Amid N	15 "		
Amidosäure N nach Staněk	36 "		
Xanthin N	13 "		
Cholin N	9 "	Cholin	78 "
Betain N	4 "	Betain	33 "
Arginin N	2 "	Arginin ca.	5 "
Histidin N	1 "	Histidin ca.	2 "
Lysin N	— "	Lysin	— "

Bieruntersuchungen, welche im Laboratorium der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin ausgeführt wurden, werden von H. Keil (W. Brauer. 1906, 203 u. 669) mitgeteilt, von denen hier nur folgende angegeben werden können. Die im September untersuchten endvergorenen Biere hatten folgende Zusammensetzung:

Laufende Nr.		Saccharometeranzeige Proz.	Extrakt Proz.	Alkohol Proz.	Stammwürze Proz.	Vergärungsgrad scheinbar Proz.	Vergärungsgrad wirklich Proz.
1	hell	3,00	4,19	2,49	9,09	67,0	53,8
2	"	3,50	5,06	3,31	11,49	69,5	55,9
3	"	3,04	4,46	3,04	10,41	70,8	57,1
4	"	3,22	4,74	3,20	11,00	70,9	57,0
5	"	3,24	5,01	3,71	12,20	73,5	59,0
6	"	2,73	4,23	3,17	10,43	73,8	59,5
7	"	2,58	4,06	3,17	10,26	74,8	60,4
8	"	2,40	2,76	3,02	9,68	75,2	61,1
9	dunkel	3,37	4,98	3,33	11,48	70,8	56,8
10	"	2,91	4,51	3,50	11,32	74,3	60,2
11	"	2,91	4,51	3,50	11,32	74,3	60,2
12	"	2,15	3,56	3,06	9,57	77,6	62,8
13	"	2,72	4,46	3,80	11,83	77,0	62,3
14	"	2,75	4,62	4,06	12,47	78,0	63,0

Braunschweiger doppelte Schiffsmumme, in Blechdosen oder Flaschen zum Versand gebracht, ist pasteurisiert, von schwarzbrauner Farbe, dickflüssig, löst sich leicht und klar in Wasser

und hat einen reinen, angenehm würzigen, dem Malzextrakt eigenen Geschmack und Geruch. Organismen waren in der Probe nicht enthalten. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Extrakt	61,2 Proz.
Alkohol	0
Maltose	45,1
Dextrin	10,3
Gesamtsäure (als Milchsäure berechnet)	0,48
Stickstoff	0,47
Protein	2,94
Asche	1,05
Phosphorsäure	0,53
Stickstofffreie Extraktivstoffe	1,30

Deutsches Porterbier hatte nachfolgende Zusammensetzung:

Saccharometeranzeige (Bllg.)	8,56 Proz.
" nach Endvergärung (Bllg.)	6,85
Extrakt	10,61
Alkohol	4,55
Stickstoff	0,119
Protein	0,774
Asche	0,310
Säure (als Milchsäure berechnet)	0,094
Kohlehydrate	9,46
Berechnete Stammwürze	19,08
Scheinbarer Vergärungsgrad	55,1
Wirklicher "	44,1
Farbe	schwarz

Untersuchung von Betriebswürzen. Nach O. Mohr (W. Brauer. 1906, 609) stimmen namentlich für die hellen Würzen die refraktometrisch ermittelten Werte sehr gut mit den pyknometrisch ermittelten überein. Die dunklen Würzen geben, gerade wie bei den Laboratoriumswürzen, refraktometrisch etwas höhere Werte.

Zur Extraktbestimmung des Bieres empfehlen E. Ackermann und F. Toggenburg (Z. Brauw. 1906, 145) das Eintauchrefraktometer. (Vgl. Z. Bierbr. 1906, 363.)

Extrakttabelle. Nach E. Jalowetz (Z. Bierbr. 1906, 113) stimmt die Tabelle der Normal-Eichungskommission-Wien, welche für die Normaltemperatur von 17,5° ausgearbeitet wurde, mit der in der Tabelle der Kaiserl. Normal-Eichungskommission-Berlin überein.

Die Ausbeute und ihre Berechnung. C. Bleisch und H. Leberle (Z. Brauw. 1906, 521) zeigen, daß die neuen Tabellen der Berliner Normal-Eichungskommission (Windischtabelle) und die amtliche österreichische Tabelle vorzüglich in sich stimmen. Auch die Schultze-Ostermannsche Tabelle gibt befriedigende Resultate, während die Unrichtigkeit der Ballingschen Tabelle, was Schultze vor 29 Jahren bereits bewiesen hat, um so auffallender hervortritt. Sie darf also zu keinerlei vergleichenden Untersuchungen herangezogen werden, speziell wenn mit sehr verschiedenen konzentrierten Würzen gearbeitet werden muß. Bei Würzen geringerer Konzentration besteht immer eine Tendenz,

geringere Extraktmengen zu erhalten. — Die Gesamtausbeuten des Laboratoriums nach der gewöhnlichen Proportionalitätsmethode liegen immer über den Gesamtausbeuten der Praxis, im Mittel 1 Proz. Führt man dagegen die richtigen korrigierten Zahlen der Proportionalitätsmethode ein, so liegt die Gesamtlaboratoriumsausbeute im Mittel nur um 0,4 Proz. höher als die Gesamtpraxisausbeute, was vollständig in den Fehlergrenzen liegt. — Die Gesamtausbeute des Laboratoriums nach der Treberauswaschmethode (mit Ausnahme der durch die Unrichtigkeiten der Ballingschen Tabelle hervorgerufenen Fehler) stimmt nach der Windisch- und der österreichischen Tabelle fast genau mit der Sudhausgesamtausbeute überein, ebenso wie mit der korrigierten Zahl der Proportionalitätsmethode. Die neue Ausbeuteberechnung, welche 3,8 Proz. für Kontraktion und 0,8 *l* für 1 k Hopfen abzieht und welche in den neuen Holznertabellen im großen und ganzen angenommen ist, dürfte also der Wahrheit sehr nahe kommen. — Bei den vorliegenden Versuchen wurde im Laboratorium mit Betriebswasser gearbeitet. Es wurde bei einer anderen Untersuchung die Erfahrung gemacht, daß kohlensaurer Kalk die Ausbeute unter Umständen bis fast 1 Proz. erniedrigen und stark gipshaltiges Wasser bis zu 1 Proz. erhöhen kann. Es könnte deshalb sich das Verhältnis der Laboratoriums- zur Praxisausbeute so verschieben, wenn der Maischversuch mit destilliertem Wasser durchgeführt würde, daß in einer Brauerei mit gipshaltigem Wasser die Feinschrotausbeute erreicht würde, im anderen Falle 2 Proz. unter der Laboratoriumsausbeute bleibt. Wenn auch dieser Fall extrem erscheint, liegt er doch immerhin im Bereich der Möglichkeit. In Zukunft müßte also bei Ausbeutegarantien unter allen Umständen der Laboratoriumsversuch mit dem Betriebswasser ausgeführt werden. — Die Verluste durch die Stärke in den Trebern auf Extrakt berechnet, beträgt in der Praxis im Mittel 0,6 Proz., im Laboratorium ebenfalls 0,6 Proz. Die Differenz der Gesamtausbeute des Laboratoriums entweder berechnet nach der korrigierten Proportionalitätsmethode oder nach der Treberauswaschmethode (Windisch- und österreichische Tabelle) ist im wesentlichen bedingt durch die Verluste durch Glattwasser in den Trebern der Praxis.

Diagramm zur Ermittelung der Stammwürze aus Alkohol- und Extraktgehalt von F. Löwe (Z. Brauw. 1906, 449).

Die Farbbestimmung der Würze und des Bieres mit Normaljodlösung beschreiben J. Brand und J. Jais (Z. Brauw. 1906, 337), — H. Hanow (W. Brauer. 1906, 395) die Farbbestimmung der Würze.

Die Bestimmung des Endvergärungsgrades in 24 Stunden erreicht F. Schönfeld (W. Brauer. 1906, 489) durch starke Hefezugabe.

Den Kohlensäuregehalt des Bieres fand Dömens (11. Jahrb. d. Lehr-Brauerei München) bei hellem Flaschenbier direkt von der Flasche (Temp. 7°) 0,368 Proz., nach 25 Min. langem Stehen (9°) 0,285 Proz., nach 1 Std. langem Stehen im Deckelglas (11°) 0,265 Proz.

bei dunklem Flaschenbier, direkt der Flasche entnommen 0,363 Proz., nach einstündigem Stehen im Deckelglas (11°) 0,267 Proz. Münchener Weißbier direkt von der Flasche (7°) 0,604 Proz., nach 1/2 Std. langem Stehen in offenem Glase (10°) 0,32 Proz. Dunkles Bier direkt nach dem Anzapfen 0,278 Proz. Kohlensäure, nach 3 Stunden 0,217 Proz. Ohne Schaumbildung eingegossen 0,347 Proz., mit schöner Schaumbildung eingegossen 0,241 Proz. Kohlensäure.

Kohlensäurebestimmung im Bier. O. Reinke und A. Wiebold (Chemzg. 1906, 1261) fand in 2 Brauereien:

	I		II	
	Gew.-Proz.	Vol.-Proz.	Gew.-Proz.	Vol.-Proz.
Bier vom Lagerfaß . . .	0,367	187	—	—
Beim Einlauf in das Filter .	0,361	184	0,331	169,1
Vom Filter	0,354	180,5	0,333	170,0
Vom Flaschen-Füllapparat E.	0,350	181	H. 0,325	166,0
" " B. u. V.	0,353	180	D. 0,308	157

Verfahren zur Herstellung im Geschmack veredelter alkoholfreier und nicht nachtrübender Getränke aus gehopfter Bierwürze von K. Scholvien (D. R. P. Nr. 173 898) ist dadurch gekennzeichnet, daß gehopfte Bierwürze mit Kohle zusammen gekocht wird. Eine gehopfte Bierwürze beliebiger Konzentration wird mit einer ausreichenden Menge Holz- oder Knochenkohle (etwa 0,05 bis 0,10 Proz. der Extraktmenge) zusammen gekocht, abgekühlt und durch Filtration von den Kohleteilchen befreit. Gewünschtenfalls kann man die nach diesem Verfahren behandelte Würze in üblicher Weise mit Kohlensäure durch Einleiten oder Einpressen schwängern.

Verfahren zur Herstellung alkoholfreien Bieres von Gebr. Fuchs (D. R. P. Nr. 167 491) ist dadurch gekennzeichnet, daß geschrotetes Malz und Hopfen mit heißem, aber nicht kochenden Wasser unter ständigem Umrühren eingemaischt, dann die ganze Maische längere Zeit gekocht und schließlich die Verzuckerung nach erfolgter Abkühlung der heißen Maische unter den Siedepunkt durch einen Zusatz von Malzmehl beendet wird.

Vorrichtung zum Entalkoholisieren von Bier, bei der die Flüssigkeit erwärmt und die hierbei entweichenden Alkoholdämpfe durch Kühlung verdichtet werden, von T. Zschack (D. R. P. Nr. 176 198), ist dadurch gekennzeichnet, daß die Alkoholdämpfe zwecks Erzielung einer schnellen und weitgehenden Entalkoholisierung der Flüssigkeit mittels eines Führungsrohres im geschlossenen Zuge unmittelbar gegen Prallflächen geführt werden, welche über einer Kühlschlange derart angeordnet sind, daß die Dämpfe sofort nach ihrem Austritt aus dem Führungsrohr zwischen die Windungen der Kühlschlange geworfen und so sogleich verdichtet werden.

Statistik.

Bierbrauerei im Brausteuergebiet vom 1. April 1905 bis 31. März 1906:

Direktivbezirke / Betriebe	Im Rechnungsjahre 1905 im Betrieb gewesene Brauereien	Verbrauch an steuerpflichtigen Braustoffen in den Bierbrauereien in hk à 100 k — Getreide: Geschrot. Gerstenmalz	Getreide: Geschrot. Weizenmalz	Getreide: Sonstiges Getreide	Malzersatzstoffe: Reis	Malzersatzstoffe: Zucker aller Art	Malzersatzstoffe: Sirup aller Art	Malzersatzstoffe: Sonstige Malzersatzstoffe	Biererzeugung in hl: obergäriges Bier	Biererzeugung in hl: untergäriges Bier
Ostpreußen . . .	142	225 356	498	96	5 603	3 544	646	1 275	295 516	915 319
Westpreußen . . .	85	136 481	254	—	3 468	1 555	154	436	120 951	666 613
Brandenburg . . .	539	1 274 732	135 594	2	2 340	20 652	889	5 291	2 104 478	5 468 994
Pommern	164	140 450	694	—	7 278	678	42	410	67 358	784 259
Posen	122	97 976	7 410	—	805	322	4	782	165 022	461 949
Schlesien	575	592 440	281	—	2 446	1 227	9	3 247	717 056	2 755 188
Prov. Sachsen . .	394	428 369	3 931	1968	1 973	1 989	35	1 010	806 438	2 275 948
Schleswig-Holstein .	368	283 191	71	—	2 978	1 803	37	516	174 228	1 555 075
Hannover	287	310 393	2 840	—	14 189	7 050	27	1 409	208 098	1 744 446
Westfalen	699	764 937	133	—	6 264	1 363	—	118	74 901	3 974 363
Hessen-Nassau . .	181	462 952	96	—	2 751	381	—	59	6 556	2 447 590
Rheinland	656	1 064 006	11	382	22 140	4 244	—	594	903 280	5 261 199
Hohenzollern . . .	150	28 728	—	—	1 338	—	—	1	2 512	147 407
Preußen	4362	5 810 011	151 813	2448	73 568	44 808	1843	15 098	5 146 389	28 453 350
Sachsen . . .	571	798 511	220	411	435	1 873	5	3 229	597 215	4 408 649
Hessen	115	318 415	—	—	967	3	—	—	—	1 705 699
Mecklenburg . . .	199	75 858	58	0	343	704	5	236	81 659	407 813
Thüringen	530	499 110	121	—	855	438	—	291	124 643	2 573 006
Oldenburg . . .	58	38 295	28	—	—	108	0	42	25 167	196 774
Braunschweig . . .	56	110 540	323	—	25	270	0	215	26 127	610 857
Anhalt	54	88 056	114	—	30	399	3	266	50 541	443 668
Lübeck	18	19 229	9	—	—	54	—	94	31 029	90 640
Bremen	11	74 096	234	—	606	2 190	—	264	26 078	388 581
Hamburg	21	145 602	112	—	2 419	1 890	25	1 015	107 999	764 436
Bierbrauer. überhaupt	5995	7 972 728	152 532	2859	79 248	52 787	1881	20 750	6 216 847	40 048 468

Verbrauch steuerpflichtiger Braustoffe und Biergewinnung im Brausteuergebiet.
(Vgl. J. 1905, 333.)

Rechnungsjahre: 1. April bis 31. März	Verbrauch an steuerpflichtigen Braustoffen: Getreide		Malzersatzstoffe			Menge des gewonnenen Bieres		Zu 1 hl Bier aller Sorten wurden durchschnittlich nebeneinander verwendet	
	im ganzen	Hierunter geschrotetes Gerstenmalz	im ganzen	Hierunter: Reis	Hierunter: Zucker aller Art	obergäriges	untergäriges	Getreide und Reis	Malzersatzstoffe
	hk	hk	hk	hk	hk	hl	hl	k	k
1890	6 306 244	6 127 897	93 653	32 592	46 654	8 327 202	23 948 050	19,64	0,19
1895	7 029 267	6 824 308	119 382	75 782	28 551	7 884 114	29 841 501	18,83	0,12
1900	8 007 273	7 811 851	149 809	89 573	42 112	7 428 980	37 300 826	18,10	0,13
1901	7 964 681	7 782 839	149 620	87 371	42 571	7 322 999	37 712 996	17,88	0,14
1902	7 458 086	7 297 168	134 435	76 139	39 492	6 467 529	35 754 964	17,84	0,14
1903	7 711 694	7 551 471	136 646	75 376	36 976	6 273 489	37 087 105	17,96	0,14
1904	7 755 633	7 593 532	142 000	72 942	47 725	6 445 675	37 741 286	17,72	0,16
1905	8 128 114	7 972 723	154 661	79 243	52 787	6 216 847	40 043 468	17,74	0,15

Gesamteinnahmen vom Bier in den deutschen Steuergebieten.

Rechnungsjahre: 1. April bis 31. März	Steuergebiete						Auf den Kopf der Bevölkerung kommen an Bierabgaben					
	Brausteuergebiet	Bayern	Württemberg	Baden	Elsaß-Lothringen	zusammen	im Brausteuergebiet	in Bayern	in Württemberg	in Baden	in Elsaß-Lothringen	überhaupt
	1000 Mark						Mark					
1890	30 239,7	30 893,2	8653,0	5527,1	2303,9	77 616,9	0,79	5,54	4,25	3,38	1,44	1,57
1895	34 633,4	33 794,3	9179,9	6240,6	3193,3	87 041,5	0,85	5,85	4,41	3,63	1,95	1,67
1900	40 273,6	36 088,2	8467,1	8030,0	3548,2	96 407,1	0,91	5,87	3,91	4,33	2,07	1,72
1901	40 414,0	35 905,6	8690,1	7676,4	3584,0	96 270,1	0,90	5,77	3,98	4,07	2,07	1,69
1902	38 008,0	34 520,8	8733,0	7812,6	3637,3	92 711,7	0,83	5,47	3,95	4,08	2,08	1,60
1903	39 033,9	33 854,0	8571,0	7648,2	3878,0	92 985,1	0,84	5,29	3,84	3,94	2,20	1,58
1904	39 193,4	34 496,8	8192,9	7660,5	4053,7	93 597,3	0,83	5,33	3,64	3,89	2,28	1,57
1905	40 955,6	34 160,7	8757,8	7493,1	4219,4	95 586,6	0,86	5,26	3,81	3,75	2,33	1,58

Bierverbrauch in den deutschen Steuergebieten und im Zollgebiet.
(J. 1905, 335.)

Rechnungsjahre: 1. April bis 31. März	Biergewinnung	Einfuhr	Ausfuhr	Mutmaßlicher Verbrauch überhaupt	Mutmaßlicher Verbrauch auf den Kopf der Bevölkerung
	1000 hl				l
			Brausteuergebiet.		
1890	32 279	1868	378	33 769	87,8
1895	37 733	2362	375	39 720	97,1
1900	44 734	2585	372	46 947	106,0
1901	45 041	2451	400	47 092	104,8
1902	42 226	2340	374	44 192	96,7
1903	43 364	2435	424	45 375	97,7
1904	44 190	2340	408	46 122	97,9
1905	46 264	2372	482	48 154	100,7
			Bayern.		
1890	14 427	52	2147	12 332	221,2
1895	16 034	59	2472	13 621	235,8
1900	17 944	72	2882	15 134	246,1
1901	17 818	68	2646	15 240	244,8
1902	17 361	68	2613	14 816	234,6
1903	17 384	69	2588	14 865	232,2
1904	17 779	76	2640	15 215	236,8
1905	17 837	80	2667	15 250	234,9
			Württemberg.		
1890	3 508	78	64	3 522	173,0
1895	3 885	106	62	3 929	188,9
1900	3 877	108	100	3 885	179,6
1901	4 013	112	99	4 026	184,2
1902	3 792	116	98	3 810	172,4
1903	3 752	120	100	3 772	168,9
1904	3 701	110	110	3 701	163,1
1905	3 968	115	115	3 968	172,8
			Baden.		
1890	1 679	175	166	1 688	103,9
1895	1 914	185	199	1 900	110,5
1900	2 974	253	239	2 988	161,2
1901	2 964	246	224	2 986	158,4
1902	2 967	260	239	2 988	156,1
1903	3 045	266	257	3 054	157,2
1904	3 082	272	276	3 078	156,2
1905	3 131	276	277	3 130	156,8
			Elsaß-Lothringen.		
1890	837	264	80	1 021	63,7
1895	997	325	30	1 292	78,8
1900	1 106	347	28	1 425	83,1
1901	1 117	338	22	1 433	82,7
1902	1 148	328	16	1 460	83,4
1903	1 222	351	17	1 556	88,1
1904	1 278	370	16	1 632	91,0
1905	1 332	388	24	1 696	93,6

Rechnungsjahre: 1. April bis 31. März	Biergewinnung	Einfuhr	Ausfuhr	Mutmaßlicher Verbrauch überhaupt	Mutmaßlicher Verbrauch auf den Kopf der Bevölkerung
	1000 hl				l
	Deutsches Zollgebiet.				
1890	52 830	229	626	52 433	105,9
1895	60 695	547	647	60 595	115,8
1900	70 857	564	802	70 619	125,1
1901	71 157	598	760	70 995	124,1
1902	67 699	581	794	67 486	116,0
1903	68 976	693	819	68 850	116,6
1904	70 241	604	864	69 981	117,0
1905	72 755	618	931	72 442	119,4

Biererzeugung in Österreich-Ungarn i. J. 1906 und 1905.

Kronland	1906 hl	1905 hl
Niederösterreich	3 285 099	3 176 640
Oberösterreich	1 065 068	1 051 356
Salzburg	430 791	412 719
Steiermark	1 075 658	1 024 749
Kärnten	242 909	235 977
Krain	83 972	90 967
Österreichisch-illyrisches Küstenland	82 428	79 820
Tirol und Vorarlberg	483 650	454 715
Böhmen	9 375 232	8 984 669
Mähren	1 844 349	1 787 800
Schlesien	422 846	394 609
Galizien	1 371 264	1 217 580
Bukowina	136 163	129 452
Bosnien und Herzegowina	82 528	76 605
	19 981 952	19 117 658
Ungarn	1 688 466	1 501 411
	21 670 418	20 619 069

Bierbrauerei in Großbritannien und Irland (Barrels à 163,5 l):

	1906	1905	1904
England und Wales	29 288 081	28 885 738	29 725 668
Schottland	1 839 857	1 771 341	1 824 558
Irland	3 399 864	3 196 569	3 261 718
	34 527 802	33 853 648	34 811 944

Oder in Hektolitern

	die Gesamt-erzeugung	davon waren bestimmt zur Ausfuhr	zum einheimischen Verbrauch
1902 . .	58 618 934	995 857	57 623 077
1903 . .	58 104 605	963 448	57 141 157
1904 . .	56 917 528	960 168	55 957 360
1905 . .	55 350 714	985 895	54 364 819
1906 . .	55 456 095	996 861	55 456 095

Belgiens gesamte Biererzeugung im Jahre 1905 läßt sich auf etwa $14^1/_2$ Millionen Hektoliter schätzen.

Biergewinnung in Bulgarien:

1895 . . .	35 280 hl
1900 . . .	40 370
1904 . . .	69 155

Biererzeugung in Australien (Gallonen à 4,54 *l*):

	1902	1903	1904
Neusüdwales .	15 074 794	14 211 888	13 651 208
Victoria . . .	15 986 582	15 131 735	14 803 370
Queensland .	5 228 845	4 489 958	4 451 669
Westaustralien	4 780 058	4 943 450	5 404 474
Südaustralien .	3 055 984	2 779 571	3 126 825
Tasmanien . .	1 814 077	1 890 673	1 939 707
Summe	45 940 340	43 447 275	43 377 253

Alkoholverbrauch. Nach einer Veröffentlichung des englischen Handelsministeriums beträgt für 1905 der Gesamtverbrauch von Bier, Wein und Spirituosen 8272 Millionen Gallonen (à 4,54 *l*). Auf den Kopf der Bevölkerung kommen Gallonen (die Zahlen vor 14 Jahren sind in Klammern beigesetzt):

	Bier	Wein	Spirituosen
Vereinigtes Königreich .	27,70 (30,20)	0,27 (0,39)	0,91 (1,02)
Deutschland	26,30 (23,20)	1,61 (0,57)	1,43 (1,69)
Frankreich	7,50 (4,80)	33,90 (23,00)	1,37 (1,68)
Rußland	1,03 (0,70)	—	0,95 (0,89)
Belgien	48,80 (39,20)	1,03 (0,90)	1,10 (1,87)
Vereinigte Staaten . .	16,80 (12,60)	0,35 (0,36)	1,26 (1,24)

Die Steuern auf alkoholische Getränke bilden einen erheblichen Teil der Gesamteinnahme der Staaten, im Vereinigten Königreich 28 Proz., in Deutschland 17 Proz., Frankreich 15 Proz., Rußland 17 Proz., Belgien 17 Proz., Vereinigte Staaten 28 Proz. Bei einem fünfjährigen Durchschnitt betragen die jährlichen Beisteuern zu den Staatseinnahmen in runden Zahlen: Vereingtes Königreich $722^4/_5$ Millionen, Deutschland $270^1/_2$ Millionen, Frankreich 341 Millionen, Rußland $689^1/_2$ Millionen, Belgien $70^1/_2$ Millionen, Vereinigte Staaten 805 Millionen Mark.
(Tagesztg. f. Brauerei 1907, 367.)

Spiritus.

Verfahren zum schnellen Dämpfen von ganzen Getreidekörnern, z. B. Maiskörnern, welche eine Vorbehandlung nicht erfahren haben, für Zwecke der Spiritus- und Preßhefefabrikation, von H. A. Hübner (D. R. P. Nr. 166 628), besteht darin, daß die Körner rasch in die mit kochendem Wasser beschickten Dämpfer geschüttet,

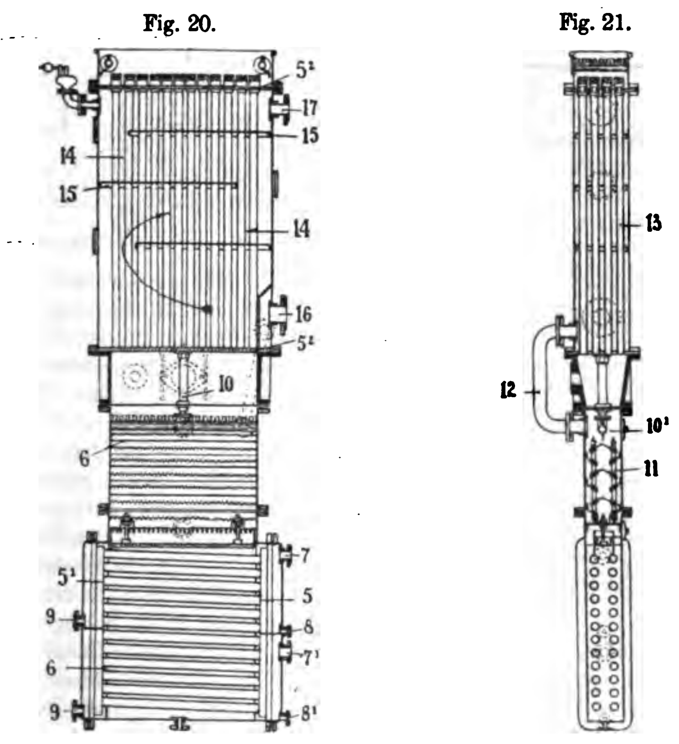
diese sofort dicht geschlossen werden und durch das untere Dampfrohr ein möglichst kräftiger Dampfstrom eingeführt wird, um den Druck gleich auf 2 bis 3 Atmosphären zu bringen, der dann behufs Vollendung des Dämpfprozesses in üblicher Weise auf 4 Atmosphären gesteigert werden kann.

Kombinationsverfahren zur Abscheidung des Vor- und Nachlaufs bei der periodischen und kontinuierlichen Destillation und Rektifikation von Spiritus von O. Pampe (D. R. P. Nr. 165148) ist dadurch gekennzeichnet, daß man in den Dampfraum der Destillations- oder Rektifikationskolonne an derjenigen Stelle, an der sich die Nachlaufprodukte (Fuselöl) in flüssigem, unaufgelöstem Zustande niederzuschlagen und anzusammeln beginnen (d. i. an der Grenzschicht der Löslichkeit und Unlöslichkeit des Fuselöls), Wasserdampf einführt, an bez. unmittelbar über dieser Stelle die von den Wasserdämpfen aufgenommenen Nachlaufprodukte aus der Kolonne ab- und in die Heizkammer des zum Austreiben des Vorlaufs aus dem Kondensat der Spiritusdämpfe dienenden Verdampfers einleitet, in welcher die Dämpfe in eine an Nachlauf arme Flüssigkeit und in an Nachlauf reiche Dämpfe zerlegt werden, worauf aus letzterem das Fuselöl in konzentriertem Zustande in bekannter Weise gewonnen werden kann.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 175203) sind in einer oder mehreren Abteilungen in der Nähe der Grenzschicht der Kolonnen in dem mit Flüssigkeit gefüllten Raum perforierte Dampfverteilungsrohre und im Dampfraum darüber radial zwei Rohre angeordnet, von denen das eine für die Dampfinjektion, das andere für die Aufnahme und Abführung der mit Fuselöl beladenen Dämpfe dient. — Fig. 20 u. 21 zeigen einen Vorlaufabscheider mit Nachverdampfung. In zwei Nachverdampfrohrböden *5*, *5*[1] sind Heizrohre *6* eingewalzt. Die Lage dieser Heizrohre ist nach der Einströmungsstelle der Dämpfe zu etwas abwärts geneigt, so daß die abgeschiedene Flüssigkeit den einströmenden Dämpfen entgegen- und zurückfließt. Durch diese Gegenströmung und die Verflüssigung und darauf folgende Wiederverdampfung durch die nachströmenden Dämpfe wird die Konzentration der Fuselöldämpfe gefördert. Durch die Stutzen *7*, *7*[1] treten die fuselhaltigen Heizdämpfe ein, während durch *8*, *8*[1] die fuselfreien Kondensate zur Kolonne zurückfließen. *9* sind die Stutzen für die Ableitung der konzentrierten Fuselöldämpfe. — Der durch Rohr *10* zuströmende, von Vorlaufprodukten ziemlich befreite Alkohol wird durch Verteilungsrohr *10*[1] auf der Oberfläche der Verteilungsplatten *11* und der Heizrohre *6* ganz fein verteilt und rieselt an den Hohlflächen herunter, während die gebildeten Dämpfe aufwärts steigen und durch Rohr *12* in den Aldehydabscheider gelangen. Dieser besteht ebenfalls aus einem länglich viereckigen Behälter *13*, in dem unten und oben auch je ein Bronzerohrboden *5*[2], *5*[2] angeordnet ist. Die lotrecht eingesetzten Kühlrohre *14* werden in bekannter Weise innen mit Wasser berieselt. Es sind Zwischenböden *15* für die Zirkulation der Dämpfe und die feine Verteilung der Flüssigkeit angebracht. Die vom Dephlegmator kommenden Dämpfe treten durch den Stutzen *16* ein, be-

wegen sich in der Pfeilrichtung aufwärts und werden dabei mit den ausgeschiedenen Flüssigkeitsteilchen in innige Berührung gebracht, wodurch die Zerlegung der Dämpfe, entsprechend ihren verschiedenen Dampf-

Fig. 20. Fig. 21.



tensionen, herbeigeführt wird. Die konzentrierten Vorlaufdämpfe treten durch Stutzen *17* aus und werden darauf verflüssigt. Für den kombinierten Vorlaufabscheider und Nachverdampfer mit Fuselkonzentration kann natürlich auch eine andere Ausführungsform gewählt werden, denn es kommt lediglich auf das Verfahren an, in der angegebenen Weise durch die Grenzschichten der Kolonnen geleitete, mit Fuselöl beladene Dämpfe derart für die Heizung der Nachverdampfung zu verwenden, daß dabei gleichzeitig eine Konzentration des Fuselgehaltes der Dämpfe erzielt wird. — Zwischen Kolonne und Blase ist ein sogenannter Fuselfang (Fig. 22 bis 24 S. 366) eingeschaltet, durch welchen die aus der Blase *18* einmal aufgestiegenen Fuselteilchen verhindert werden, wieder zurück in die Rektifikationskolonne zu gelangen. Der Fuselfang besteht aus einem ringförmigen Behälter *36*, dessen innerer Cylinder *37* für den Überlauf der Flüssigkeit eingerichtet ist, so daß die aus der Blase aufsteigenden Dämpfe den Überlauf der Flüssigkeit nicht hindern können. Ein zweiter Ring *38* ist konzentrisch zu dem inneren Cylinder angeordnet, so daß der obere Rand

von *38* mehrere Centimeter höher als derjenige des inneren Cylinders *37* steht und unten eine Verbindung für den Durchfluß der Flüssigkeit vorhanden ist. Der Rückfluß des Alkohols kommt von dem Überlaufrohr *39*

Fig. 22.

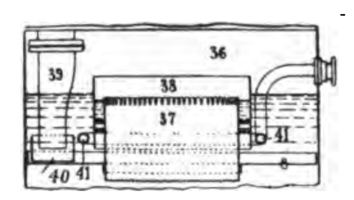


Fig. 23.

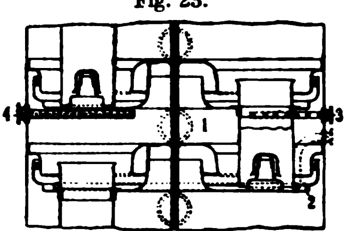
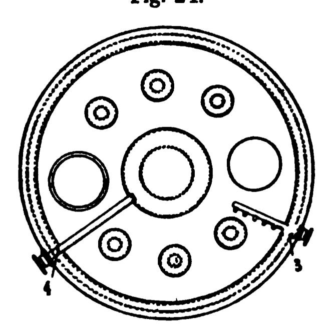


Fig. 24.

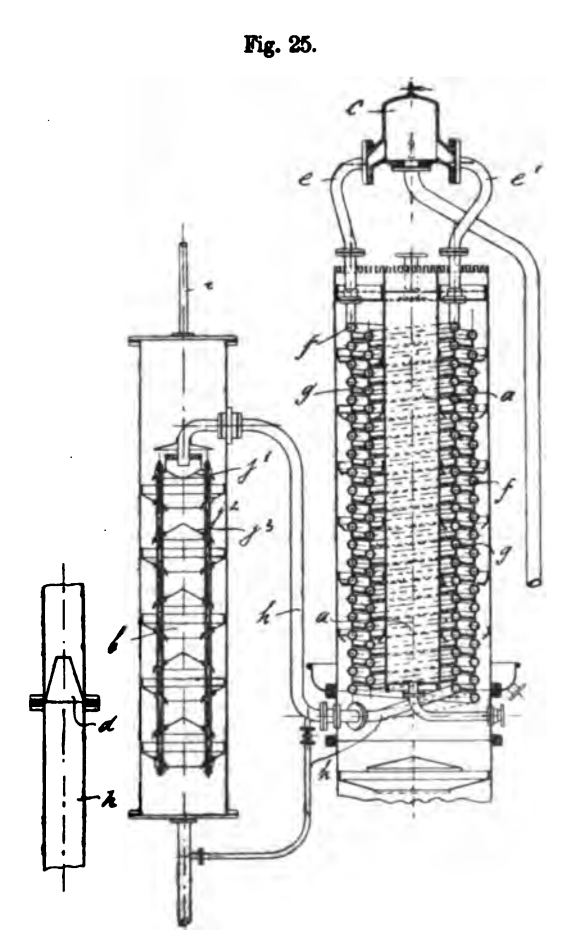


aus, verteilt sich in der Schüssel *40*, steigt aufwärts und füllt den ringförmigen Raum *36* an, gelangt in den Zwischenraum zwischen den beiden inneren Cylindern *37* und *38* und fließt über den Rand des inneren Cylinders *37* in die Blase. Fuselteile, die mit dem Rückfluß in den ringförmigen Raum geführt werden, steigen infolge ihres geringen spezifischen Gewichtes auf die Oberfläche der Flüssigkeit und werden verhindert, über die Kante des inneren Cylinders *37* in die Rektifizierblase *18* zu gelangen. Um diese Fuselöle zu gewinnen, ist in den ringförmigen Raum *36* ein kreisförmig gebogenes, perforiertes Rohr *41* für die Zuleitung und Verteilung von Wasserdampf eingebaut, seitlich ist dieses Rohr mit der Wandung der Rektifikationskolonne und weiter nach außen mit der Dampfleitung in Verbindung gebracht. Beim Durchleiten von Wasserdampf durch die fuselölhaltige Schicht wird das Fuselöl wieder aufwärts in die nächste Abteilung der Kolonne, von hier durch Rohr *31* zur Heizkammer des Nachverdampfers und schließlich zum Fuselölabscheider geführt. Das Kondensat aus der Heizkammer fließt in die Kolonne zurück.

Verfahren zur Aufrechterhaltung eines gleichmäßigen Druckes innerhalb der Kühlschlangen der Dephlegmatoren und zur Ausscheidung der leicht flüchtigen Nebenprodukte der Alkoholgärung von O. Pampe (D. R. P. Nr. 173 515) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die vergorene Flüssigkeit während ihres Durchgangs durch die Kühlschlangen der Dephlegmatoren unter eigens erzeugtem Druck erhält. Die Maische wird von unten aus mit Dampfpumpe in den Maischeverteiler *c* (Fig. 25) gepumpt, welcher während des Betriebes bis zu einer gewissen Höhe gefüllt ist. Seitlich in der cylindrischen Wandung von *c* und in gleicher Höhenlage sind

Ausflußstutzen von gleichem Querschnitt angebracht, durch welche die Maische oder Würze infolge gleichen Druckes und gleichen Durchgangsquerschnittes in ganz gleicher Menge durch Rohre *e*, e^1 in die Schlangen *f*, *g* abfließt. Auf dem Wege durch die Schlangen wird die Maische auf 75° vorgewärmt und der gelöste Zustand der Kohlensäure teilweise aufgehoben. Die gleichmäßige Maischeverteilung durch den Maischeverteiler ist darum für dieses Verfahren von Wichtigkeit, weil, wenn ungleiche Flüssigkeitsmengen durch die Schlangen flössen, auch die Kohlensäure eher periodisch austreten würde; deshalb ist es auch erforderlich, die Kohlensäure so lange in der Flüssigkeit zurückzuhalten, bis sie nahe an den Kohlensäureabscheider herangeführt ist. Dieses wird durch die Einschaltung einer Querschnittsverengung *d* in die Ausgangsleitung *h* erreicht. — Die Maische oder Würze aus den zwei oder mehr als zwei Schlangen vereinigt sich wieder unterhalb des Dephlegmators, steigt im Rohr *h* aufwärts und fließt in den oberen Teil des Kohlensäureabscheiders *b*. Infolge der Querschnittsverengung des Rohres *h* bei *d* steht die Maische während ihrer Bewegung durch die Kühlschlangen unter Druck und es bleibt daher die Kohlensäure trotz hoher Erwärmung der Maische in dieser teilweise aufgelöst, und ein Freiwerden der Kohlensäure wird verhindert. Aus diesem Grunde kann ein

Fig. 25.



Anhäufen freier Kohlensäure vor dem Eintritt der Flüssigkeit in *b* nicht stattfinden, und es wird daher eine ruhige Bewegung der Flüssigkeit in den Schlangen und gleichmäßiger Gang des Apparates gesichert. Die gasförmige Kohlensäure hat aber, wie alle Gase, die Fähigkeit, eine mit der Temperatur steigende Menge Gase und Flüssigkeiten zu absorbieren, und, da Aldehyd u. dgl. bereits bei niedriger Temperatur siedet und in der Maische in geringen Mengen vorhanden ist, so werden die Vorlaufprodukte fast vollständig mit der Kohlensäure durch Rohr *t* abgeführt; durch Abkühlung in einem kleinen Kühler werden die von der Kohlensäure gelösten Flüssigkeiten, Alkohol, Aldehyd u. s. w., wieder verflüssigt und gemeinsam für Denaturierungszwecke verwertet.

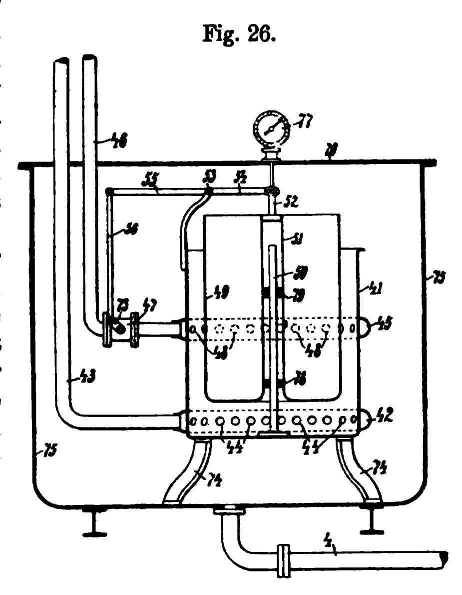
Kombinationsverfahren zur ununterbrochenen Rektifikation nicht über 40 Volumprozente Alkohol enthaltender Flüssigkeiten, z. B. von vergorener Maische, von A. Baudry (D. R. P. Nr. 166 831), ist dadurch gekennzeichnet, daß die Maische zur möglichst vollkommenen Reinigung vom Vor- und Nachlauf beim Niedersinken in einer ersten Kolonne einer Anzahl von Aufkochungen unterworfen wird, dann in einer zweiten Kolonne wiederum aufgekocht wird und die aus dieser Kolonne austretenden, bereits reinen alkoholischen Dämpfe in einer Rektifikationskolonne verstärkt werden, während der Rücklauf, der von gewissen untersten Böden dieser Kolonne abgezogen wird und der die möglicherweise in diese Kolonne doch übergetretenen Menge Nachlauf mit sich nimmt, in einer Kolonne aufgekocht wird und die in den dabei entstehenden Dämpfen enthaltenen Unreinigkeiten zugleich mit den Unreinigkeiten, die in den Dämpfen der Kolonne enthalten sind, in einer Separationskolonne niedergeschlagen werden.

Apparat zur Abscheidung von Vorlaufprodukten aus Spiritus unter Verwendung eines mit durch Dampf oder Flüssigkeit geheizter Berieselungsfläche versehenen Vorlaufabscheiders von M. Strauch (D. R. P. Nr. 170 168).

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 171 778) ist in die zum Vorwärmgefäß führende Spiritusleitung ein mit einer Wasserleitung in Verbindung stehendes Mischgefäß eingeschaltet, in welchem ein auf das Drosselungsorgan der Wasserzuflußleitung wirkender Schwimmer angeordnet ist, zu dem Zweck, das in das Rast- oder Vorwärmgefäß gelangende Alkoholwassergemisch stets auf gleichbleibendem Alkoholgehalt zu halten. — In einem oben offenen Gefäß *41* (Fig. 26) soll eine bestimmte Mischung von Alkohol und Wasser erzeugt werden. Es ist unten mit einem wulstförmigen Spirituskanal *42* versehen, welcher mit der Spiritusleitung *43* in Verbindung steht und durch die Perforierungen *44* mit dem Behälter *41* in Verbindung steht. Ungefähr in halber Höhe des Gefäßes *41* befindet sich ein zweiter wulstförmiger Kanal *45*, in welchen die mit dem Absperrorgan *47* versehene Wasserzuleitung *46* einmündet. Auch der Kanal *45* steht durch Löcher *48* mit dem Gefäß *41* in Verbindung. In dem Gefäß *41* ist der Schwimmer *49* vorgesehen, dessen Wandung

diejenige des Gefäßes *41* überragt. Zur Führung des Schwimmers ist auf dem Boden des Gefäßes *41* ein Dorn *50* angeordnet, dessen Führung in einem durch den Schwimmer reichenden Rohr *51* mittels der beiden kurzen Führungsstücke *78*, *79* gesichert ist. Es empfiehlt sich, den Schwimmer *49* reichlich groß zu wählen, damit er starken Auftrieb besitzt und die unvermeidlichen Reibungen leicht zu überwinden vermag. Infolgedessen füllt er das Mischgefäß nahezu aus, so daß dieses verhältnismäßig wenig Flüssigkeit zu fassen vermag, wodurch selbst die geringste Änderung des Zuflusses leicht und schnell auf den Schwimmer übertragen wird. Der obere Teil des Rohres *51* steht durch den Teil *52* mit dem bei *53* gelagerten Hebel *54*, *55* in Verbindung, dessen Arm *55* durch die Stange *56* auf den Hebel *73* des Abschlußorganes (Hahnes) *47* wirkt. Da bei stärkerem oder schwächerem Zufluß von Spiritus oder Wasser der Flüssigkeitsstand im Gefäß *41* durch den beschränkten Abfluß im Stutzen sich hebt oder senkt, wodurch der Schwimmer sowie der Wasserzufluß in fehlerhafter Weise beeinflußt würden, so empfiehlt es sich, ein Überlaufrohr zu vermeiden und durch den Überlauf der Flüssigkeit über die Wandung des Gefäßes *41* zu ersetzen, zu welchem Zweck der ganze, auf Füßen *74* ruhende Apparat in einem Kasten *75* mit aufgeschraubtem Deckel *76* untergebracht ist, welcher, wenn er groß genug gebaut ist, auch als Spiritussammelgefäß dienen kann. Er steht unten mit der Zuleitung *4* zum Ausscheider in Verbindung und kann in bekannter Weise oben mit einem Höhenstandsanzeiger *77* ausgerüstet sein, der von der Stange *52* in Gang gesetzt wird und die jeweilige Höhenlage des Schwimmers angibt. — Sobald der Alkoholgehalt des Gemisches zu hoch oder zu niedrig ausfällt, nehmen infolge des hierdurch bedingten zu geringen oder zu großen spezifischen Gewichtes der im Gefäß *41* befindlichen Flüssigkeit der Schwimmer eine entsprechend tiefere oder entsprechend höhere Lage ein und wird hierbei das Abschlußorgan *47* entsprechend eingestellt.

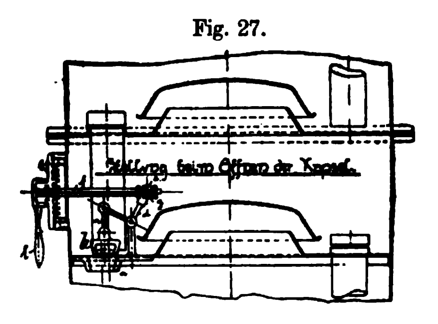
Fig. 26.



Ablaßventil für Kolonnenböden von O. Thümmel (D. R. P. Nr. 167 635) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Reinigungskapsel des Kolonnenbodens mit dem Ablaßventil *b* (Fig. 27) derart ver-

bunden ist, daß die Kapsel erst geöffnet werden kann, wenn mittels des Ablaßventils vorher die auf dem Kolonnenboden stehende Flüssigkeit durch das Ventil abgelassen ist.

Fig. 27.



Verfahren zum Entwässern von Alkoholen der Elektrochemischen Werke (D. R. P. Nr. 175 780) ist dadurch gekennzeichnet, daß der wasserhaltige Alkohol ein oder mehrere Male mit metallischem Calcium in Form von Spänen erwärmt und hierauf der Alkohol abdestilliert wird. — Das Verfahren ist sowohl zur Erzeugung von gewöhnlichem „absolutem Alkohol" als auch besonders zur Erzeugung von ganz wasserfreiem Äthylalkohol geeignet. Das Verfahren wird so ausgeführt, daß der 94- bis 96proz. Alkohol mit der nötigen Menge Calcium erst erwärmt, dann destilliert wird. Das metallische Calcium wird in Form von Spänen angewendet. Die Behandlung mit Calcium kann auch wiederholt werden. Der so gewonnene Alkohol würde infolge des Nitridgehaltes des metallischen Calciums Ammoniak bez. dessen Derivate enthalten; um diese zu umgehen, wird das erhaltene Produkt auch noch in bekannter Weise mit Säuren oder sauer reagierenden Salzen behandelt. Vorzugsweise wird dies so ausgeführt, daß der Alkoholdampf bei der Destillation durch gebrannten Alaun geleitet wird.

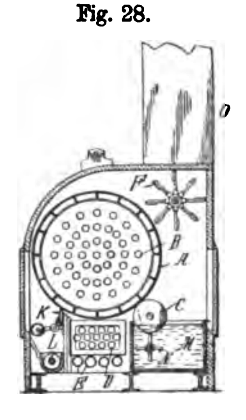
Gewinnung von Spiritus. Nach E. Guillaume (D. R. P. Nr. 173 476) wird inmitten der Alkoholdämpfe, welche von dem Teil der Säule herrühren, deren Alkoholaustritt geregelt werden soll, ein starrwandiger Behälter eingeschaltet, der eine dehnbare Flüssigkeit, wie z. B. Wasser oder Öl, oder aber andere Flüssigkeiten, z. B. Äther, Methylalkohol o. dgl., enthält, welche infolge der Temperatur der in der Umgebung befindlichen Alkoholdämpfe verdampfen können. Die Oberfläche dieses Behälters wird in der Weise angeordnet, daß die Herstellung des Temperaturgleichgewichts seines Inhalts in Bezug auf die äußeren Alkoholdämpfe möglichst begünstigt wird. Auf Grund der Ausdehnung der Flüssigkeit oder auch der Spannung der entstandenen Dämpfe ergibt sich, daß ein Teil der in dem Behälter enthaltenen Flüssigkeit zu einer äußeren, mit dem Behälter in Verbindung stehenden Vorrichtung gelangt, wodurch ein Ventil oder auch ein Hahn, welcher sich an einer geeigneten Stelle der Alkoholabführleitung befindet, bewegt werden kann. Diese Wirkung kann entweder dadurch hervorgerufen werden, daß die Lagenveränderung der Flüssigkeit zu Hilfe gezogen wird, oder es wird zu diesem Zweck der entstehende Dampfdruck benutzt, um einen Kolben oder eine biegsame Membran zu bewegen, welche auf diese Weise den betreffenden Teil des Behälters abschließt und durch Auf- und Abwärts-

bewegung den Hebel des den Alkohlaustritt regelnden Hahnes oder Ventils verstellt.

Verfahren zum Raffinieren von Rohspiritus, besonders Rohspiritus aus Lüftungswürze, mittels Wasserstoffsuperoxyd, von Petersen-Schepelern (D. R. P. Nr. 170 121), ist gekennzeichnet durch gleichzeitige Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd und Tierkohle.

Vorrichtung zum Eintrocknen von Schlempe o. dgl. mittels einer heizbaren, drehbaren Trommel, auf die die Flüssigkeit mit Hilfe einer in sie tauchenden Übertragungswalze aufgebracht wird, von F. Wertenbruch (D. R. P. Nr. 175 015), ist dadurch gekennzeichnet, daß unmittelbar unterhalb der Trockentrommel *A* (Fig. 28) eine Heizvorrichtung *D* liegt, die mit den Heizrohren *B* der ersteren in Verbindung steht, und daß neben der Heizvorrichtung *D* der Flüssigkeitsbehälter *M* mit Übertragungswalze *C* und Rührwerk *N* angeordnet ist.

Fig. 28.



Verfahren zur Darstellung eines zum Denaturieren von Spiritus sowie für andere technische Zwecke geeigneten Ketonöls von F. Karaseff (D. R. P. Nr. 175 078) ist dadurch gekennzeichnet, daß stärke- und zuckerhaltige Stoffe der sauren Gärung in Gegenwart von kohlensaurem Calcium ausgesetzt werden, worauf man die dabei entstandenen Calciumsalze der fetten Säuren einer trockenen Destillation unterwirft. Kartoffeln werden gedämpft, Mehl von Kornprodukten und Melasse mit Wasser bearbeitet unter Erwärmung bis 100° während einer halben Stunde. Die Zubereitung des Materials für die saure Gärung wird überhaupt so ausgeführt wie in den Brennereien für die Maische. Die weitere Bearbeitung des zubereiteten Materials geschieht in einem Maischbottich der Brennereien. In den Bottich werden 7,5 k gepulvertes kohlensaures Calcium auf 20 k Stärke oder 20 k Zucker hinzugefügt. Das Gemisch wird umgerührt und bis auf 40° abgekühlt. Hierauf werden Bakterien der sauren Gärung hinzugefügt. Die Maische wird vor einer Infektion mit andersartigen Bakterien mittels gewöhnlicher Vorrichtungen geschützt, wie solche in den Hefenspiritusfabriken gebraucht werden, und wird dann wieder umgerührt. Wenn als Gärungsmittel ein Melasse dient, die keine Stickstoffverbindungen enthält, so werden 400 g Knochenmehl und 4 k Salmiak auf je 20 hk des in der Melasse enthaltenen Zuckers hinzugefügt. Während der ganzen Dauer der sauren Gärung wird die Temperatur auf 30 bis 40° erhalten und alle 2 Stunden eine Umrührung der Maische vorgenommen. Sollte infolge der Tätigkeit der Bakterien die Temperatur über 40° steigen, so ist eine Abkühlung der Maische nicht notwendig. Der Gärungsprozeß erreicht sein Ende nach 6 bis 8 Tagen, je nach der Vollkommenheit der vorbereitenden Bearbeitung des Ausgangsmaterials.

Die ausgegorene flüssige Masse wird in offenen Kesseln bis zur Trockene ausgedampft, wobei jedoch die Temperatur nicht über 150° gesteigert wird, zur Vermeidung einer Zersetzung der Calciumsalze der fetten Säuren. Der auf die Weise erhaltene trockene Rückstand, welcher gegen 90 Proz. Calciumsalze der Fettsäuren und eine geringe Menge Cellulose und Stickstoffverbindungen enthält, wird einer trockenen Destillation in geeigneten Apparaten mit Rührwerk unterworfen. Das erhaltene Destillat besteht aus zwei Schichten, einer unteren wässerigen, und einer oberen, welche ein Gemisch darstellt, hauptsächlich Ketonöl nebst geringen Mengen von basischem Öl und Destillationsprodukten der Cellulose enthaltend. Die obere Schicht wird abgenommen und zur Darstellung des Ketonöles in mehr oder weniger reinem Zustande einer einfachen Destillation mit einer Säure unterworfen.

Zur Herstellung eines Denaturierungsmittels für Spiritus werden nach J. Kluge (D. R. P. Nr. 172951) Exkremente, insbesondere von Schafen, mit Wasser ausgezogen und der Auszug filtriert oder destilliert.

Anwendung eines Alkohol-Äthergemisches für Leucht- und Kraftzwecke in Spiritusglühlampen und Spiritusmotoren. Der Verein der Spiritusfabrikanten in Deutschland (D. R. P. Nr. 174333) empfiehlt den Spiritus mit 10 Proz. Äther zu versetzen.

Maischeuntersuchungen. H. Hanow (Z. Spirit. 1906, 180) fand in 18 Proben 8,6 bis 12,6 Vol.-Proz. Alkohol.

Alkohol aus Rüben. Nach D. Sidersky (Bull. chim. sucr. 1906; Z. Spirit. 1906, 365) wurden in einer französischen Brennerei 10403 t Zuckerrüben verarbeitet und 6951 hl Rohsprit von 100° Gay-Lussac erhalten, also 66,81 *l* für 1 t an Rübenzucker. Die Zuckerrüben hatten folgende Zusammensetzung:

Dichtigkeit	6,03°
Prozente an Zucker	11,33
Zucker pro Grad Balling . .	1,88
Reinheit des Saftes	81,2

Ausbeute an Alkohol:	für 100 k Zucker die in die Fabrik gelangten	59,22 *l*
	für 100 k der Vergärung ausgesetzten Zucker	60,10 *l*

Der Verlust an Zucker betrug etwa 0,33 Proz., wobei auch die mechanischen Verluste mit inbegriffen sind. Die Zahlen bedeuten das Gewicht der gereinigten Rüben, wie sie in das Laboratorium zur Untersuchung gelangten; für das Bruttogewicht ist eine Korrektion von 4 Proz. nötig und betragen an Waschwasser 2 Proz., an Erde 1 Proz. und 1 Proz. an Würzelchen und Abfall.

Spiritusgewinnung aus Torf nach dem Verfahren von Frestadius wurde auf Veranlassung der schwedischen Regierung versucht. Nach Ekstrand (Österr. Brennerzg. 1906, 53) wurden aus 100 k trocknem Torf 6,5 *l* Alkohol erzielt. Die Kosten für das Rohmaterial für 1 *l* Torfspiritus gibt Ekstrand auf 15 Öre = 16,8 Pfennige

an; dabei ist vorausgesetzt, daß 1 t Torf 380 k Trockensubstanz enthält, diese 26,6 *l* Alkohol liefert und auf etwa 4,50 Mk. zu stehen kommt. Die zur Abstumpfung der Schwefelsäure nötige Menge Kreide, die für 100 k Torftrockensubstanz 8 k à 1,5 Öre = 12 Öre = 13,5 Pfennige beträgt, erhöht die Herstellungskosten für 1 *l* Spiritus um 2 Pfg. Zum Aufschließen von 100 k Trockensubstanz sind 8 k Schwefelsäure erforderlich, wodurch eine weitere Erhöhung der Herstellungskosten für 1 *l* Torfspiritus um 6,2 Öre = 7 Pfg. eintritt. Die gesamten Kosten für das Rohmaterial für 1 *l* Spiritus belaufen sich auf 19,2 Öre = 21,5 Pfg. Hierzu kommen noch die sehr beträchtlichen Kosten für Brennmaterial, für Arbeiter, für Hefe und Amortisation der Fabrikanlage. Alles dürfte im günstigen Falle sich auf gleiche Höhe mit den Rohmaterialkosten stellen, so daß 1 *l* Torfspiritus auf wenigstens 43 Pfennige Herstellungskosten zu stehen kommt.

Torfspiritus. In Schweden wurden Versuche von E. Frestadius in Gemeinschaft mit J. Fock auf Staatskosten ausgeführt. Gewöhnliche Torfstreu mit einem mittleren Wassergehalt von 62 Proz. wurde in einem kupfernen Gefäß von 18 hl Inhalt mit verdünnter Schwefelsäure 15 Minuten lang bei 3 Atm. gekocht. Aus je 225 k Torfstreu, 450 *l* Wasser und $3^3/_4$ *l* Schwefelsäure (66° Bé.) erhielt man 345 *l* Saft, der unter schwachem Druck ausgepreßt wurde. Der erhaltene Torfsaft wurde mit Kreide versetzt und von dem gebildeten Gips nach dem Absetzen in einem Schlammseparator getrennt. Von dem neutralisierten Saft wurden 4870 *l* in einem großen Gärbottich mit 350 *l* Hefensatz (von Pique in Nancy) 3 Tage gären gelassen. Von dem Torfsaft wurden 80,6 *l* der Destillation unterworfen und 20,5 *l* mit einem Alkoholgehalt von 5,5 Proz. bei + 15° erhalten. In den 54 hl Saft finden sich somit 75,57 *l* Alkohol. (Svensk Kemisk Tidskrift 1906, 151; Chemzg. 1907, 32.)

Gewinnung von Spiritus. In Westaustralien findet sich unter dem Namen „Grasbaum" eine Pflanze, Xanthorrhoea preissii, die dort in Gesellschaft anderer Spezies derselben Gattung weite Flächen bedeckt. Das Mark dieses Baumes enthält etwa 20 Proz. vergärbaren Zucker. Nach E. A. Mann (J. Chemical 1906, 1076) läßt sich dieses Mark auf Spiritus verarbeiten.

Betriebskontrolle einer landwirtschaftlichen Spiritusfabrik in Ungarn beschreibt J. Szilagyi (Chemzg. 1906, 577).

Die Spiritusherstellung aus Melasse unter Zuhilfenahme von Molken als Verdünnungsmittel schlägt Bohle (Centr. Zucker. 15, 68) vor.

Statistik.

Branntweinbrennerei und -besteuerung im deutschen Branntweinsteuergebiete während des Betriebsjahres 1905/1906:

Menge der zur Branntweinerzeugu

Direktivbezirke	Kartoffeln hk	Roggen hk	Gerste hk	Mais und Dari hk	Anderes Getreide und Hülsenfrüchte hk	Andere mehlige Stoffe hk	M la h
Ostpreußen	1 555 994	7 747	68 565	2 577	947	—	—
Westpreußen	3 068 990	1 842	82 409	639	5 636	—	—
Brandenburg	5 535 308	13 032	173 531	18 458	9 863	—	—
Pommern	4 624 890	30 425	164 904	38 369	20 015	—	—
Posen	6 256 424	7 683	208 572	5 597	8 902	—	—
Schlesien	4 936 019	32 411	202 421	37 348	37 140	29	48
Prov. Sachsen	1 380 538	16 865	70 767	10 706	5 217	—	73
Schleswig-Holstein	19 011	30 728	109 567	122 573	29 358	1 818	—
Hannover	43 413	191 501	101 270	80 197	14 495	30	52
Westfalen	402	344 455	158 514	153 040	21 505	—	—
Hessen-Nassau	96 645	24 851	8 864	2 371	260	—	—
Rheinland	13 835	195 845	93 449	136 484	5 446	—	—
Hohenzollern	1 010	702	234	525	277	—	—
Preußen	27 527 474	898 087	1 443 067	608 884	159 061	1 877	179
Bayern	1 324 415	31 748	127 837	101 928	5 421	—	—
Kgr. Sachsen	1 242 881	24 859	91 299	39 736	11 978	—	
Württemberg	103 532	14 713	39 655	68 613	13 175	—	42
Baden	110 262	31 270	73 760	62 901	5 982	12	26
Hessen	166 527	273	6 994	3 208	40	—	—
Mecklenburg	404 471	9 841	16 156	1 677	1 280	92	—
Thüringen	64 484	155	2 355	—	237	—	—
Oldenburg	—	16 978	7 705	12 661	1 213	—	—
Braunschweig	59 794	4 955	5 620	556	7 734	—	16
Anhalt	291 598	756	10 383	821	493	—	25
Lübeck	—	5 488	1 449	—	—	—	—
Bremen	—	2 894	1 382	2 289	—	—	—
Hamburg	—	14 827	45 511	45 025	3 137	11 671	11
Elsaß-Lothringen	26 495	3 350	674	437	677	—	—
Betriebsjahr 1905/06	31 321 933	1 060 194	1 873 847	948 786	210 428	13 652	305

Außerdem 9889 hl Beerenobst, 170 hl Weinbeeren, 10 632 hl gepr Rosinen, 87 887 hl sonstige nichtmehlige Stoffe.

rendeten Stoffe. (Vgl. J. 1905, 365.)

n	Zwetschgen	Sonstiges Steinobst	Kernobst	Abgefallenes Kernobst (Fallobst) und Kernobsttreber	Flüssige Traubenweinhefe	Nicht gewässerte Weintreber	Gewässerte Weintreber	Brauereiabfälle	Traubenwein
	hl	hl	hl	hl	hl	hl	hl	hl	hl
	—	—	—	—	—	—	—	—	45
	—	—	—	—	33	—	—	—	890
	—	—	—	—	10	—	—	—	979
	—	—	—	—	—	—	—	—	33
	—	—	—	—	—	—	—	—	161
1	—	—	—	—	16	—	—	—	3 193
	6	—	—	—	377	577	—	—	85
	—	—	—	—	—	—	—	—	52
	—	—	—	—	—	—	—	2 839	182
	—	—	—	—	7	—	—	—	71
4	120	—	—	—	74	6 717	41	9 419	2 924
6	4 817	17	609	9 278	3 581	33 534	597	6 324	3 972
3	45	—	62	211	10	12	—	201	—
4	4 488	17	671	9 489	4 108	40 840	638	18 783	12 587
2	20 972	269	4 315	7 983	2 620	50 666	6 038	23 382	5 275
	—	—	41	—	188	—	46	4 716	925
4	7 240	544	2 791	10 949	3 487	5 790	17 787	5 930	2 034
5	22 985	18 348	1 855	22 701	9 796	79 180	4 481	16 597	634
9	1 303	30	—	3	362	12 320	111	5 921	2 117
	—	—	—	—	—	—	—	—	42
	2	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	191	—	—	—	—	—	38
	—	—	—	—	—	—	—	—	63
	—	—	—	—	—	—	—	—	79
	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	138 899	71 792	13 100	22 087	24 314	222 429	14 459	461	733
2	195 889	91 000	22 964	73 212	44 825	411 225	43 560	75 790	24 527

853 hl Enzian, 13 828 hl Tropfbier u. dgl., 3037 hl Obstwein, 3324 hl

Menge der zur Branntweinerzeugung

Direktivbezirke	Kartoffeln	Roggen	Gerste	Mais und Dari	Anderes Getreide und Hülsenfrüchte	Andere mehlige Stoffe	Melasse
	hk	hk	hk	hk	hk	hk	hk
Ostpreußen . . .	1 555 994	7 747	68 565	2 577	947	—	—
Westpreußen . . .	3 063 990	1 842	82 409	639	5 686	—	—
Brandenburg . . .	5 535 308	13 032	173 531	18 458	9 863	—	—
Pommern	4 624 890	30 425	164 904	38 369	20 015	—	—
Posen	6 256 424	7 683	208 572	5 597	8 902	—	—
Schlesien	4 936 019	32 411	202 421	37 348	37 140	29	48 874
Prov. Sachsen . .	1 380 538	16 865	70 767	10 706	5 217	—	78 134
Schleswig-Holstein .	19 011	30 728	109 567	122 573	29 358	1 818	—
Hannover	43 413	191 501	101 270	80 197	14 495	30	52 143
Westfalen	402	344 455	158 514	153 040	21 505	—	—
Hessen-Nassau . .	96 645	24 851	8 864	2 871	260	—	—
Rheinland	13 835	195 845	93 449	136 484	5 446	—	—
Hohenzollern . . .	1 010	702	234	525	277	—	—
Preußen	27 527 474	898 087	1 443 067	608 884	159 061	1 877	179 151
Bayern	1 324 415	31 748	127 837	101 928	5 421	—	—
Kgr. Sachsen . . .	1 242 881	24 859	91 299	39 736	11 978	—	768
Württemberg . . .	103 532	14 718	39 655	68 618	18 175	—	42 517
Baden	110 262	31 270	73 760	62 901	5 982	12	26 695
Hessen	166 527	273	6 994	3 208	40	—	—
Mecklenburg . . .	404 471	9 841	16 156	1 677	1 280	92	—
Thüringen	64 484	155	2 355	—	237	—	—
Oldenburg	—	16 978	7 705	12 661	1 213	—	—
Braunschweig . .	59 794	4 955	5 620	556	7 734	—	16 633
Anhalt	291 598	756	10 383	821	493	—	25 870
Lübeck	—	5 488	1 449	—	—	—	—
Bremen	—	2 894	1 382	2 289	—	—	—
Hamburg	—	14 827	45 511	45 025	3 137	11 671	11 614
Elsaß-Lothringen	26 495	3 350	674	437	677	—	—
Betriebsjahr 1905/06	31 321 933	1 060 194	1 873 847	948 736	210 428	13 652	303 248

Außerdem 9889 hl Beerenobst, 170 hl Weinbeeren, 10 632 hl gepreßte Rosinen, 87 887 hl sonstige nichtmehlige Stoffe.

verwendeten Stoffe. (Vgl. J. 1905, 365.)

Kirschen	Zwetschgen	Sonstiges Steinobst	Kernobst	Abgefallenes Kernobst (Fallobst) und Kernobsttreber	Flüssige Traubenweinhefe	Nicht gewässerte Weintreber	Gewässerte Weintreber	Brauereiabfälle	Traubenwein
hl	hl	hl	hl	hl	hl	hl	hl	hl	hl
—	—	—	—	—	—	—	—	—	45
—	—	—	—	—	33	—	—	—	890
—	—	—	—	—	10	—	—	—	979
—	—	—	—	—	—	—	—	—	33
—	—	—	—	—	—	—	—	—	161
1	—	—	—	—	16	—	—	—	3 193
—	6	—	—	—	377	577	—	—	85
—	—	—	—	—	—	—	—	—	52
—	—	—	—	—	—	—	—	2 839	182
—	—	—	—	—	7	—	—	—	71
194	120	—	—	—	74	6 717	41	9 419	2 924
76	4 317	17	609	9 278	3 581	33 534	597	6 324	3 972
73	45	—	62	211	10	12	—	201	—
344	4 488	17	671	9 489	4 108	40 840	638	18 783	12 587
1 142	20 972	269	4 315	7 983	2 620	50 666	6 038	23 382	5 275
—	—	—	41	—	188	—	46	4 716	925
4 134	7 240	544	2 791	10 949	3 437	5 790	17 787	5 930	2 034
13 215	22 985	18 348	1 855	22 701	9 796	79 180	4 481	16 597	634
9	1 303	30	—	3	362	12 320	111	5 921	2 117
—	—	—	—	—	—	—	—	—	42
—	2	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	191	—	—	—	—	—	38
—	—	—	—	—	—	—	—	—	63
—	—	—	—	—	—	—	—	—	79
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18 888	138 899	71 792	13 100	22 087	24 314	222 429	14 459	461	733
37 732	195 889	91 000	22 964	73 212	44 825	411 225	43 560	75 790	24 527

Hefe, 853 hl Enzian, 13 828 hl Tropfbier u. dgl., 3037 hl Obstwein, 3324 hl

Die Branntweinsteuer brachte eine Reineinnahme von 148 667 271 Mark gegen 134 331 867 Mark im vorigen Jahre.

Rohstoffverbrauch in den Brennereien.

Betriebsjahr (1. Oktober beginnend)	Kartoffeln	Getreide und alle übrigen mehligen Stoffe	Melasse, Rüben und Rübensaft	Brauerei-abfälle, Hefenbrühe	Kernobst und Kern-obsttreber	Steinobst	Obst- und Trauben-wein	Weinhefe, Weintreber	Sonstige Stoffe
	t	t	t	hl	hl	hl	hl	hl	hl
1896/97	2 116 139	314 337	44 540	165 274	60 537	196 778	32 057	529 746	84 584
1900/01	2 789 892	363 720	29 843	87 665	365 671	732 557	38 655	596 708	82 624
1901/02	3 088 308	361 655	32 304	81 887	87 077	506 597	38 829	520 273	79 705
1902/03	2 367 175	351 884	34 501	85 462	118 156	128 930	24 286	386 765	77 620
1903/04	2 631 257	379 846	36 312	86 061	87 742	191 141	20 996	534 099	86 113
1904/05	2 480 648	414 451	41 274	80 393	271 323	392 149	32 990	619 276	113 748
1905/06	3 132 193	410 686	30 333	80 613	96 176	324 621	27 564	510 242	115 951

Erzeugung der Brennereien.

Betriebsjahr (1. Oktober beginnend)	Es wurden erzeugt hl Alkohol							
	in Brennereien, die hauptsächlich verarbeiteten							überhaupt
	Kartoffeln		Getreide		andere Stoffe (gewerbl. Br.)	Melasse	andere nicht-mehlige Stoffe	
	landwirtschaftlichen	gewerblichen	landwirtschaftlichen	gewerblichen				
1896/97	2 393 598	4681	224 721	320 845	272	127 794	28 594	3 100 505
1900/01	3 296 705	6075	249 476	364 273	719	83 797	50 815	4 051 860
1901/02	3 511 895	7276	230 804	363 373	312	88 728	36 520	4 238 908
1902/03	2 642 772	7180	247 390	378 395	146	88 124	18 927	3 382 935
1903/04	3 039 883	5722	287 448	405 035	102	92 838	23 271	3 854 299
1904/05	2 871 671	5673	326 143	439 584	161	107 950	36 270	3 787 450
1905/06	3 508 125	10267	298 609	446 448	118	82 702	30 426	4 376 695

Branntweinverbrauch (Alkohol):

Betriebsjahr (1. Oktober beginnend)	Gegen Entrichtung der Verbrauchsabgabe oder des Eingangszolles in den freien Verkehr gesetzt:				Zu gewerblichen u. s. w. Zwecken steuerfrei verabfolgt:	
	inländischer Branntwein	ausländischer Branntwein	zusammen	auf den Kopf der Bevölkerung	zusammen	auf den Kopf der Bevölkerung
	hl			l	hl	l
1896/97	2 244 490	36 273	2 280 763	4,3	867 458	1,6
1900/01	2 402 787	14 588	2 417 375	4,3	1 155 869	2,0
1901/02	2 375 778	23 405	2 399 183	4,2	1 110 050	1,9
1902/03	2 326 547	26 306	2 352 853	4,0	1 278 712	2,2
1903/04	2 326 424	25 498	2 351 922	4,0	1 391 895	2,4
1904/05	2 202 679	26 247	2 228 926	3,7	1 398 486	2,3
1905/06	2 262 484	27 128	2 289 612	3,8	1 477 354	2,4

Die Branntweinerzeugung in Österreich betrug (in hl r. Alkohol):

in	in den die Produktionsabgabe entrichtenden Brennereien		in den der Konsumabgabe unterworfenen Brennereien	
	1903/04	1902/03	1903/04	1902/03
Österreich unter der Enns	1 756,97	458,15	101 239,62	105 874,79
Österreich ob der Enns	950,96	327,50	3 311,30	3 144,47
Salzburg	189,47	165,20	—	—
Steiermark	2 503,65	2 051,01	7 924,54	7 896,05
Kärnten	262,10	108,89	9 763,63	8 695,23
Krain	983,82	843,29	235,01	227,64
Küstenland	1 580,50	2 152,96	—	—
Tirol und Vorarlberg	4 909,56	4 548,49	1,05	—
Böhmen	1 060,29	154,28	423 740,02	401 000,13
Mähren	1 797,01	645,99	182 516,27	187 463,12
Schlesien	—	—	60 259,46	62 861,39
Galizien	21,17	43,08	612 380,01	557 774,08
Bukowina	—	—	57 598,14	48 509,41
Dalmatien	2 483,35	3 196,18	—	—
Zusammen	18 498,85	14 695,62	1 458 969,05	1 383 446,31

Insgesamt wurden in Österreich in der Betriebsperiode 1903/04 von 45 767 Brennereien 1 477 467,90 hl r. A. hergestellt, im Jahre zuvor von 33 577 Brennereien 1 398 141,93 hl r. A.

Schwedens Branntweinbrennereien (hl à 50 Proz.):

1895/96	von	132	Brennereien	332 446
1900/01	„	127	„	458 662
1901/02	„	135	„	493 358
1902/03	„	136	„	372 937
1903/04	„	137	„	380 355
1904/05	„	130	„	391 172

Frankreich lieferte im Kalenderjahre:

Gewerbliche Brennereien:

	1906	1905
Alkohol aus Wein	176 397 hl	262 648 hl
Obstwein	10 914	70 646
Weintrebern und Hefe	31 041	87 649
mehligen Stoffen	358 759	589 344
Zuckerrüben	1 160 554	1 002 429
Melasse	772 485	516 173
anderen Stoffen	1 143	1 227
Gesamterzeugung	2 511 293 hl	2 530 116 hl

Nicht gewerbliche Brennereien (nach Schätzung):

	1906	1905
Alkohol aus Wein	57 816 hl	77 hl
Obstwein	35 454	734
Weintrebern und Hefe	105 268	77 699
Gesamterzeugung	198 538 hl	78 510 hl

Im ganzen wurden demnach im Jahre 1906 bei insgesamt 2 709 831 hl, gegen 2 608 626 hl im Jahre 1905, noch 101 205 hl mehr als in letzterem Jahre erzeugt. (Vgl. J. 1905, 369.)

Großbritanniens Brennereien lieferten Gallonen Normalstärke à 2,61 *l* r. A.):

Jahr, endigend am 31. März	Produktion				Verbrauch an Branntwein aller Art auf den Kopf
	England	Schottland	Irland	Zusammen	
1895/96	10 999 545	24 712 790	13 612 540	49 324 875	0,99
1900/01	12 603 311	30 196 016	14 221 520	57 020 847	1,10
1901/02	12 438 596	29 973 193	12 780 535	55 192 324	1,01
1902/03	11 295 563	26 007 569	12 441 298	49 744 430	1,03
1903/04	11 694 851	27 110 977	13 010 772	51 816 600	0,99
1904/05	12 156 652	25 185 235	11 798 155	49 140 042	0,93
1905/06	12 750 749	23 812 839	12 650 577	49 214 165	0,90

IV. Gruppe.

Faserstoffe, Färberei.

Tierische Faserstoffe.

Apparat zur Gewinnung von Potaschelösung aus roher Wolle, in dem die auf einer gelochten Platte vorwärts bewegte Wolle kontinuierlich mit Potaschelaugen von abnehmender Konzentration zuletzt mit Wasser überschüttet und der Zufluß des Wassers mit Hilfe eines von dem spezifischen Gewichte der den Apparat verlassenden Potaschenlauge abhängigen Schwimmers geregelt wird, von F. Bernhardt (D. R. P. Nr. 175421), ist dadurch gekennzeichnet, daß die unterhalb der gelochten Platte hintereinander angeordneten Entnahmebehälter stufenförmig niedriger werdende Trennungswände besitzen, so daß bei Eröffnung des Abflusses für grädige Lauge und Zufluß reinen Wassers die Laugen direkt in den jeweilig vorhergehenden Behälter von oben überströmen und der tarierte Schwimmer den Wasserzufluß direkt beeinflußt.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 177520) werden an Stelle der nebeneinander befindlichen Behälter mit verschieden hoch abgestuften Trennungswänden solche mit gleich hohen Trennungswänden angewendet und der Übertritt der Lauge von einem Behälter zum anderen erfolgt durch verschieden hoch abgestufte Kanäle oder Rohre, die in der Nähe des Bodens jedes Behälters angeschlossen sind.

Das Waschen der Wolle mit Benzin bespricht M. Matthews (Text. Color. 1906, 65).

Gechlorte Wolle zeigt nach E. Grandmougin (Z. Farben. 1906, 397) leichtere Netzbarkeit, Verlust der Walkfähigkeit, erhöhten seidenartigen Glanz und etwas barschen, harten Griff, Eigenschaften, welche durch die Lockerung und Loslösung der die Wollhaare umhüllenden Hornzellen und Freilegung der darunter liegenden Rindensubstanz bewirkt werden. Außerdem findet beim Chloren Gewichtsverlust statt und die Zerreißfestigkeit, sowie die Ausdehnung vor dem Zerreißen werden vermindert. Es ist anzunehmen, daß die Wollfaser auch chemisch verändert wird. Chlor wird schwerlich aufgenommen; wenigstens läßt es sich leicht durch Bisulfit entfernen, womit die durch

das Chloren gelb gewordenen Flanelle gebleicht werden. Praktisch ausgeführt wird das Chloren stets mit Natriumhypochlorit oder Chlorkalk und Schwefelsäure oder Salzsäure; manche Koloristen bevorzugen Natriumhypochlorit und Schwefelsäure. Man kann im Strang oder besser in breitem Zustande chloren. Für weiße Böden wird man leicht, für dunkle stärker chloren. Der in bekannter Weise entfettete und mit Bisulfit gebleichte Wollmusselin durchzieht z. B. eine dreiteilige Rollenkufe; die erste Abteilung enthält laues Wasser zum Netzen, die zweite für Weißböden 15 hl Wasser, 15 bis 20 *l* Chlorkalklösung oder Natriumhypochlorit 8° Bé. und 4 bis 5 *l* Salzsäure 21° Bé., worin die Ware $^3/_4$ Min. verweilt; die dritte Abteilung enthält das Spülwasser. Chlor und Säure läßt man ununterbrochen zulaufen, damit die Stärke des Bades gleich bleibt, was durch einfache Titration mit Indigcarmin zu kontrollieren ist. Für Decker zieht man ein zweites Mal durch oder chlort im Strang nach. Zuweilen wird nach dem Chloren abgesäuert, was die Affinität für Farbstoffe erhöht, aber leicht Nachgilben beim Dämpfen bewirkt. Bei stärkerer Chlorierung wird die Wolle intensiv gelb. Die gelbe Farbe ist am Licht wenig beständig und nimmt an Intensität ab; durch Reduktionsmittel wie Bisulfit, Zinnsalz und angeblich auch Wasserstoffsuperoxyd wird sie ebenfalls vermindert.

Das Bleichen der Wolle mit Chlor vermindert nach L. Vignon und J. Mollard (Bull. chim. 35, 696) Gewicht, Elastizität und Dehnbarkeit der Wolle, dieselbe wird aber weicher und färbt sich leichter.

Die Verbindungen der Wolle mit Aminen und Säuren. Nach A. J. Perold (Lieb. Ann. 345, 288) erfolgt die Aufnahme der Säuren und Amine bei der Wolle in gleicher Weise wie bei den anderen chemischen Additionsvorgängen. Neutrale Salze werden nicht oder nur in sehr geringem Maße von der Wolle festgehalten. Es reagieren nur die ganzen Amin- oder Säuremolekeln und nicht die Atomionen beim Färbeprozeß mit der Wolle. — Basen, wie Kaliumhydroxyd, Tetramethylammoniumhydroxyd und p-Azobenzoltrimethylammoniumhydroxyd verbinden sich leicht mit Wolle. — Es besteht kein wesentlicher Unterschied im Aufnahmevermögen der Wolle für Farbstoffe und für farblose Substanzen z. B. zwischen einer Farbstoffsulfosäure und Schwefelsäure oder zwischen einem sogenannten „basischen Farbstoff" und einem farblosen Amin. Eine besondere Chinonstruktur ist demnach nicht die Ursache für das Haftvermögen der Farbstoffe. Von einer „einheitlichen Theorie" des Färbeprozesses ist man wieder abgekommen. Es braucht daher kaum erwähnt zu werden, daß die genannten Resultate nur für Wolle, vielleicht auch für Seide, nicht aber für Baumwolle gelten. Die Chemie steht mit ihren Valenzhypothesen und Bindestrichtheorien im allerersten Stadium der einfachen Erklärungen, und es kann daher nicht auffallen, daß bei einem so komplizierten Vorgange wie dem des Färbens die vielen einzelnen mitwirkenden Faktoren noch nicht zu unterscheiden sind.

Verfahren zum Entbasten von Rohseide, Rohseidenabfällen, Gespinsten und Geweben aus diesen Stoffen, von Gebr. Schmidt (D. R. P. Nr. 179 229), ist dadurch gekennzeichnet, daß die Seide in Gegenwart von Dampf und Luft mit Seifenschaum behandelt und hierauf mit kaltem oder warmem Wasser gewaschen wird. Um beispielsweise 100 k Seidensträhne zu entbasten und zu entschälen, werden in den Oberteil eines nicht dicht verschlossenen Kessels, welcher eine durch Lösung von 33 k Seife in ungefähr 580 *l* Wasser gewonnene Seifenlauge enthält, die Seidensträhne an herausnehmbaren und drehbaren Garnträgern in der Weise aufgehängt, daß die Flüssigkeit des Kessels nicht mit den Seidensträhnen in Berührung gelangen kann. Die Seifenlauge wird dann durch Erhitzen, z. B. mit Dampf, zum Kochen gebracht, um sie in Schaum zu verwandeln, welcher im Kessel an den Strähnen in die Höhe steigt und sie allseitig umhüllt, so daß sie der vereinten Wirkung des Dampfes, der heißgewordenen Luft und des Seifenschaumes ausgesetzt werden, wodurch eine rasche Erweichung und Löslichmachung des Bastes erreicht wird. Die Schaumbildung wird entweder durch den natürlichen Zutritt von Außenluft in den Kessel oder durch Einblasen von Druckluft in die Seifenlauge gefördert. Nach einiger Zeit ist der Bast hinreichend erweicht und löslich geworden. Man hebt alsdann die Garnträger mit samt den Seidensträhnen aus dem Kessel und wäscht diese aus, ohne sie von den Garnträgern abzunehmen, d. h. ohne sie mit den Händen zu berühren. Sollte nicht aller Bast durch die erste Behandlung entfernt worden sein, so kann das Entbasten durch eine zweite Behandlung der Strähne mit Seifenwasserschaum und nachfolgendem Waschen vervollständigt werden. — Man erhält auf diese Weise eine schöne entbastete und entschälte Seide sowie als Nebenprodukt reine Bastlösungen, welche für die Zwecke des Färbens weiter verwendet werden können. Die im Kessel nach einer ersten Verwendung zurückbleibende Flüssigkeit hat sich infolge Dampfverlustes auf ungefähr $^3/_8$ ihres ursprünglichen Volumens verringert. Sie kann für eine erneute Behandlung derselben oder einer anderen Seide benutzt werden, wofern man wieder ungefähr 230 bis 240 *l* Wasser und ungefähr 16,5 bis 22 k Seife zusetzt. Die anzuwendende Seifenmenge richtet sich nach der Natur der zu behandelnden Seide.

Zum Beschweren der Seide wird dieselbe nach Jochen Silk Weighting Comp. (D.R.P. Nr. 175 347) zuerst durch ein Bad von Zinndichlorid oder eines anderen Metallsalzes geführt, dann ausgewrungen und in der gewöhnlichen Weise gewaschen. Die gewaschene Seide wird in einem schwach alkalischen Bad von Natriumphosphat von ungefähr 5° Bé. behandelt, dem genügend Casein zugefügt worden ist, um es auf 7 bis 8° Bé. zu bringen. Das Bad muß auf seiner vollen Stärke durch Zufügung von Natriumphosphat und Casein in geeigneten Verhältnissen, wie es gebraucht wird, gehalten werden, und seine Temperatur hält man vorzugsweise zwischen ungefähr 55 und 65°. Nach der Behandlung mit der alkalischen Lösung wird die Seide wieder

gewaschen und ausgewrungen. Die Behandlung der Seide mit Metallsalz und hierauf mit einer alkalischen Lösung von Casein und Natriumphosphat kann in der gleichen Reihenfolge wiederholt werden, bis die gewünschte Wirkung hervorgebracht ist. Anstatt Casein können gleichwertige Eiweißstoffe verwendet werden, wie z. B. alkalische Lösung von Eialbumin, Blutalbumin, Pflanzenalbumin u. dgl. Das Bad wird mit dem Hydrometer nach jedem Durchgang gemessen, und es können so viel Züge gegeben werden, wie sie jetzt im allgemeinen bei dem alten Verfahren gegeben werden. — Bei diesem Verfahren wird ein beträchtlicher Prozentsatz des Caseins auf der vorher beschwerten Faser fixiert, der Faden schwillt auf und sein Gewicht, seine Geschmeidigkeit und seine Dauerhaftigkeit wird vergrößert. Die Seide behält ihren Griff und befindet sich angeblich in vorzüglichem Zustand für die Bearbeitung, das Spulen, das Aufwinden, das Weben u. s. w. Die auf diese Weise beschwerte Seide nimmt Farbstoff genau so wie reine Seide auf.

Zum Beschweren von Seide wird nach P. Heermann (D. R. P. Nr. 179498) die rohe oder beliebig vorbehandelte Seide mit einer Lösung behandelt, welche man in der Weise herstellt, daß einer Auflösung von Stannichlorid ($SnCl_4$) schwefligsaure Alkalisalze zugesetzt werden. 1 Teil Stannichlorid (50° Bé.) + $^1/_4$ Teil Natriumbisulfitlösung 38° Bé. (+ Ammoniak oder Ätznatron bis zur Reaktion gegen Phenolphthalein, d. h. bis zur Bildung von neutralem Sulfit: Na_2SO_3 oder $Na(NH_4)SO_3$) zog auf Rohseide: 22,9 Proz. über pari. — Wie I. + $^1/_6$ Teil (vom Stannichlorid) Ammoniak 0,96 sp. Gew. zog auf Rohseide: 29,0 Proz. über pari. — Wie II. + $^1/_6$ Teil (vom Stannichlorid) Ammoniak 0,96 sp. Gew. zog auf Rohseide: 43,1 Proz. über pari. — Besonders Rohseide eignet sich für die Erschwerung nach diesem Verfahren, dabei ist Mehraufnahme bis nahezu 200 Proz., entsprechend der dreifachen Erschwerung als bei der üblichen Methode, möglich. Wird Rohseide gezinnt und dann entbastet, so wird ein Vorteil von etwa 35 Proz. erzielt. Wird entbastete Seide mit diesen Lösungen gebeizt, so wird nur ein kleiner Vorteil erzielt.

Verfahren zum Imprägnieren von Seidengewebe für die Herstellung künstlicher Blumen, Blätter und ähnlicher Gebilde von G. Pochon (D. R. P. Nr. 175570) ist dadurch gekennzeichnet, daß beide Seiten des Gewebes mit einem Appreturmittel überzogen werden, welches den Gewebeoberflächen ein mattes Aussehen gibt.

Japans Seidenindustrie bespricht H. Pudor (Bayer. Ind. 1906, 365). Im J. 1904 waren 2475819 Familien mit Seidenzucht beschäftigt. Doch ist die Seidenindustrie nur Nebenindustrie der Landleute, die einen Raum ihrer Wohnung als Brutstätte einrichten und deren Familienglieder die Seidenwürmer beaufsichtigen. Die Zahl der Seidenfabriken betrug 421941. Die Ausfuhr von Rohseide stieg von 2110315 Kin (1 Kin = 600 g) im J. 1890 auf 5946911 Kin im J. 1899.

Seidenraupen in Südwestafrika. Nach Versuchen in Windhuk kann der Seidenbau im Schutzgebiete Südwestafrika 8 Monate hindurch betrieben werden, während in Europa kaum 5 Monate verwendet werden können. Da die Raupen bis zum Einspinnen etwa 35 Tage gebrauchen, die sog. Puppenruhe nur

3 Wochen dauert, die Begattung mit Eierablage in wenigen Tagen vollzogen wird, so können zwei Generationen im Jahre erzogen werden. Für Südwestafrika kommt fast nur der weiße Maulbeerbaum (Morus alba) in Betracht, dessen Blätter, wie der Versuch ergeben hat, die Raupen gern annehmen. Während in Windhuk nur geringe Bestände der Futterpflanze zurzeit vorhanden sind, enthält der Forstgarten in Okahandja etwa 100000 junge, gut entwickelte Bäumchen. 25 g Eier geben etwa 36 k Kokons. Zur Fütterung der hierzu erforderlichen Raupen sind etwa 100 k Maulbeerblätter notwendig. Nun trägt jedes der Stämmchen in Okahandja etwa $^1/_2$ k Laub, so daß bei 100000 Stämmchen an diesem Orte heute allein rund 50 t Laub vorhanden sind. Die Menge würde hinreichen, um 18 t Kokons ziehen zu können, welche etwa 1633 k reine Seide liefern. Zu dieser Zucht würden etwa 12,5 k Eier erforderlich sein. In Windhuk sind neuerdings etwa 800 Bäumchen und Stecklinge angepflanzt und gut gediehen. (Seide **1906**, 565.)

Seidenerzeugung der Welt im Jahre 1905. Nach einer Statistik des Syndikates der Lyoner Seidenhändler betrug die Seidenerzeugung der Welt im Jahre 1905 18550 t gegen 20500 t im Vorjahre. Die Produktion in t verteilt sich folgendermaßen:

Durchschnitt der Jahre	Westeuropa	Levante und Mittelasien	China, Japan, Indien	Zusammen
1876 bis 1880	2475	639	5740	8854
1881 „ 1885	3630	700	5108	9438
1886 „ 1890	4340	738	6522	11600
1891 „ 1895	5518	1107	8670	15295
1896 „ 1900	5220	1552	10281	17053
1901	5349	1874	11986	19209
1902	5437	2443	10884	18764
1903	4361	2530	11244	18135
1904	5917	2227	12356	20500
1905	5305	2435	10810	18550

Künstliche Seide.

Das Verfahren zur Herstellung von Cellulosefäden der Vereinigten Glanzstofffabriken (D. R. P. Nr. 169567) besteht darin, daß die z. B. durch Schwefelsäure von 30 bis 65 Proz. (J. 1901, 513) von Kupfer und Ammoniak befreiten Fäden oder Films nach dem Aufwickeln auf einen starren Cylinder in einem Bad von konzentrierter Natronlauge einige Zeit rotieren gelassen werden und dann erst bis zur Entfernung der Natronlauge mit Wasser, u. U. unter Zusatz z. B. kleinster Mengen Essigsäure, gewaschen (vgl. J. 1900, 447) und unter Spannung getrocknet werden. Die kupferfreien Fäden sind glasartig durchsichtig, von großer Festigkeit und Elastizität. — Beim früher üblichen Verfahren des Rotierenlassens des in Schwefelsäure von 35 bis 60 Proz. gesponnenen Fadens in verdünnter Säure trat beim Austritt des Kupfers und des Ammoniaks aus dem Cellulosemolekül unter Volumvergrößerung eine Aufnahme von Wasser ein. Die Abspaltung des Hydratwassers beim Trocknen veränderte die physikalische Beschaffenheit des Fadens so, daß der Glanz verloren ging. — Nach dem neuen Verfahren hingegen wird beim Austritt des Kupfers und des Ammoniaks während des Spinnens in der 35- bis 60proz. Schwefelsäure

Die Branntweinsteuer brachte eine Reineinnahme von 143 667 271 Mark gegen 134 331 867 Mark im vorigen Jahre.

Rohstoffverbrauch in den Brennereien.

Betriebsjahr (1. Oktober beginnend)	Kartoffeln	Getreide und alle übrigen mehligen Stoffe	Melasse, Rüben und Rübensaft	Brauerei-abfälle, Hefenbrühe	Kernobst und Kern-obsttreber	Steinobst	Obst- und Trauben-wein	Weinhefe, Weintreber	Sonstige Stoffe
	t	t	t	hl	hl	hl	hl	hl	hl
1896/97	2 116 189	314 337	44 540	165 274	60 537	196 778	32 057	529 746	84 584
1900/01	2 789 892	368 720	29 843	87 665	865 671	732 557	38 655	596 708	82 624
1901/02	3 088 808	361 655	32 304	81 887	87 077	506 597	38 829	520 273	79 705
1902/03	2 367 175	351 884	34 501	85 462	118 156	128 930	24 286	386 765	77 620
1903/04	2 631 257	379 846	36 312	86 061	87 742	191 141	20 996	534 099	86 113
1904/05	2 480 648	414 451	41 274	80 893	271 328	392 149	32 990	619 276	113 748
1905/06	3 132 193	410 686	80 333	80 613	96 176	324 621	27 564	510 242	115 951

Erzeugung der Brennereien.

Betriebsjahr (1. Oktober beginnend)	Es wurden erzeugt hl Alkohol							
	in Brennereien, die hauptsächlich verarbeiteten							überhaupt
	Kartoffeln		Getreide		andere Stoffe (gewerbl. Br.)	Melasse	andere nicht-mehlige Stoffe	
	landwirtschaftlichen	gewerblichen	landwirtschaftlichen	gewerblichen				
1896/97	2 393 598	4681	224 721	320 845	272	127 794	28 594	3 100 505
1900/01	3 296 705	6075	249 476	364 273	719	83 797	50 815	4 051 860
1901/02	3 511 895	7276	230 804	363 373	312	88 728	36 520	4 238 908
1902/03	2 642 772	7180	247 390	378 395	146	88 124	18 927	3 382 935
1903/04	3 039 883	5722	287 448	405 035	102	92 838	23 271	3 854 299
1904/05	2 871 671	5673	326 143	439 584	161	107 950	36 270	3 787 450
1905/06	3 508 125	10267	298 609	446 448	118	82 702	30 426	4 376 695

von mehr als 27 Proz. Wassergehalt, so verliert das Kollodium zunächst seinen Glanz, dann wird es trübe, milchig und weißlich und nimmt das Aussehen einer Emulsion an. Diese Wirkung beginnt bei einem Wassergehalt von ungefähr 27 Proz. und nimmt mit steigendem Wassergehalt an Stärke zu. Der erhaltene Faden entbehrt vollständig gerade derjenigen Eigenschaft, welche die Bezeichnung künstliche Seide rechtfertigt, nämlich des Glanzes; auch besitzt er nur geringe Festigkeit. — Es wurden nun Versuche mit Nitrocellulosen von 1 bis 33 Proz. Wassergehalt angestellt, um denjenigen Wassergehalt ausfindig zu machen, welcher der Nitrocellulose gegeben werden muß, um vermittels des Trockenspinnverfahrens einen bezüglich Glanz und Festigkeit einwandsfreien Faden zu erzielen. Es wurde gefunden, daß dies nur mit einer Nitrocellulose von 12 bis 20 Proz. Wassergehalt ausführbar ist. Sinkt der Wassergehalt unter 12 Proz., so erschwert die mangelhafte Verdampfung des Äthers das Trockenspinnen bis zur Unausführbarkeit, steigt der Wassergehalt über 20 Proz., so beeinträchtigt er die Fadenqualität. — Zur Bereitung einer Nitrocellulose von 12 bis 20 Proz. Wassergehalt wird die aus dem Wascher kommende Nitrocellulose in einer kräftigen Presse zu einem dicken Kuchen zusammengepreßt; letzterer wird zerstückelt und in dünner Schicht an der freien Luft, in einem Luftstrom oder in sonst bekannter Weise dem Trocknen überlassen, bis der Wassergehalt auf 12 bis 20 Proz. heruntergegangen ist.

Verfahren zum Komprimieren von Kollodium bei der Herstellung künstlicher Seide der Société Anonyme des Plaques & Papiers Photographiques A. Lumière & ses Fils (D. R. P. Nr. 168173) ist dadurch gekennzeichnet, daß als Druckmittel an Stelle von Wasser ein beliebiges Lösungsmittel für Nitrocellulose, vornehmlich Amylacetat, verwendet wird.

Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide derselben Société (D. R. P. Nr. 171752) ist gekennzeichnet durch die Verwendung von Nitrocelluloselösungen, welche dadurch erhalten sind, daß Nitrocellulose in einem großen Überschuß eines geeigneten Lösungsmittels, z. B. Ätheralkohol von überschüssigem Äthergehalt, gelöst und die Lösung nach u. U. erforderlicher Filtration einem Destillationsprozeß so lange unterworfen wird, bis sie die zur Fadenerzeugung notwendige Dichte erlangt hat, wobei während des Destillationsprozesses mit den Dämpfen des Lösungsmittels auch die in der Lösung eingeschlossene Luft entweicht. — 300 k gut getrockneter Nitrocellulose werden aufgelöst in 2 hl Methylalkohol, 2 hl Äthylalkohol und 16 hl Äther. Die Lösung wird unter schwachem Druck filtriert und hierauf in einen luftdicht verschlossenen und mit Rührwerken ausgestatteten Kessel gebracht, welcher am zweckmäßigsten durch ein Wasserbad geheizt wird. Man destilliert so lange, bis etwa 10 hl Äther übergegangen sind, und hält aus diesem Grunde die Temperatur des Wasserbades annähernd auf der Höhe des Siedepunktes des Äthers (36 bis 38°). Während des Destillationsprozesses wird das Rührwerk in ständiger Bewegung ge-

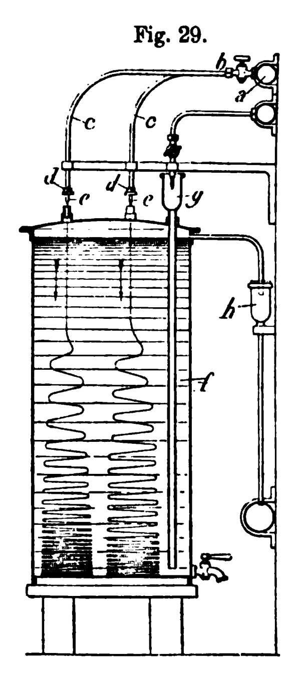
halten, so daß mit den in Form von Bläschen aus der Lösung entweichenden Ätherdämpfen auch die in der Lösung eingeschlossene Luft zum Entweichen gebracht wird. Durch eine Probenahme wird die Dichte der Lösung festgestellt und der Destillationsprozeß in dem Augenblick unterbrochen, in welchem die Lösung den zur Erzeugung von Fäden erforderlichen Dichtegrad aufweist. Man entfernt dann das warme Wasser des Wasserbades, ersetzt es durch kaltes Wasser und leitet die nunmehr zur Fadenerzeugung geeignete Lösung durch möglichst weite Röhren in luftdicht geschlossene Vorratsbehälter, aus denen die Lösung nach Maßgabe des Verbrauches entnommen wird. Man erhält auf diese Weise eine vollkommen luftfreie Nitrocelluloselösung, welche zur Erzeugung von Fäden viel geeigneter ist als die in üblicher Weise durch einfaches Auflösen von Nitrocellulose in einem geeigneten Lösungsmittel gewonnene Lösung. Es empfiehlt sich, nach Einstellung des Destillationsprozesses bis zur vollständigen Erkaltung der Lösung das Rührwerk in ständiger Bewegung zu halten.

Filterpresse mit auswechselbarem Filtertuche zum Filtrieren der für die Herstellung künstlicher Seide bestimmten Kollodiumlösungen derselben Société (D. R. P. Nr. 170 935) ist dadurch gekennzeichnet, daß eine fortlaufende Gewebebahn sich zwischen den die Filtrierkammer bildenden Teilen schrittweise weiterschalten, und eine Abdichtung bildend, einspannen läßt, zum Zwecke, eine schnelle Auswechselung der Filterfläche in einfachster Weise zu ermöglichen.

Verfahren zur Herstellung von Cellulosefäden aus Nitrocelluloselösungen, welche unter Druck durch feine Öffnungen hindurchgepreßt und mit den Faden zum sofortigen Erstarren bringenden Flüssigkeiten in Berührung gebracht werden, derselben Société Anonyme (D. R. P. Nr. 177 957), ist dadurch gekennzeichnet, daß als Fällmittel die bekannten Lösungsmittel für Nitrocellulose verwendet werden, nachdem ihnen Wasser oder andere geeignete Stoffe in solchen Mengen zugesetzt sind, daß dadurch ihr Lösungsvermögen für Nitrocellulose gerade aufgehoben ist. — Die gereinigte Nitrocelluloselösung wird aus einem Sammelbehälter unter entsprechendem Druck durch eine Rohrleitung *a* (Fig. 29 S. 390) geführt. Diese ist in Abständen mit einer Anzahl von Absperrorganen *b* ausgestattet, an die sich eine entsprechende Anzahl von an ihrem Ende mit Düsen *d*, *e* versehenen Rohrleitungen anschließen. Die Düsen münden entweder direkt in einen Fällbehälter *f* oder liegen oberhalb oder auch innerhalb einer Reihe in dem Deckel des Behälters *f* vorgesehener Stutzen. Werden die Hähne *b* geöffnet, so tritt aus der Rohrleitung *a* die Nitrocelluloselösung unter Druck durch die Leitungen *e* und die Düsen *d*, *e* hindurch, und der aus den letzteren austretende Faden gelangt in den z. B. mit 85 bis 90gradigem, denaturiertem Alkohol gefüllten Behälter *f*, woselbst der Faden sofort erstarrt und sich auf den Boden des Behälters, ohne Streckungen zu erfahren, spiralförmig auflegt, was nur deshalb möglich

ist, weil das spezifische Gewicht der den Behälter *f* füllenden Flüssigkeit demjenigen des Fadens annähernd gleich ist, während bei Anwendung von Wasser der Faden sich nur auf dessen Oberfläche auflegt und, damit die Fäden nicht zusammenkleben, sofort entfernt werden muß. — Die den Behälter *f* füllende Flüssigkeit wird in den Behälter durch die Zuleitung *g* eingeführt und durch die Ableitung *h* abgeleitet. Von Zeit zu Zeit wird die Beschaffenheit der Flüssigkeit durch Stichproben festgestellt; etwaige Änderungen werden ausgeglichen. Sobald die Fäden den Behälter *f* ausfüllen, werden die Hähne *b* geschlossen, die Düsen *d*, *e* bez. die mit ihnen verbundenen Leitungen entfernt und in die im Deckel des Apparates *f* vorgesehenen Stutzen gerade oder knieförmig gebogene Führungsstücke *e* eingesetzt. Durch diese werden die Fäden hindurchgeführt. Die Aufwickelarbeit ist leicht, weil die Fäden von gleichmäßiger Beschaffenheit und Stärke sind. Durch die Führungsstücke wird auch jedes Mitreißen der den Behälter *f* füllenden Flüssigkeit vermieden. Der Durchmesser der Führungsstücke entspricht nämlich ungefähr der Stärke der Fäden, kann aber auch kleiner sein, so daß nur diese hindurchtreten können. Aus der in dem Behälter *f* enthaltenen Flüssigkeit kann das Lösungsmittel durch fraktionierte Destillation wiedergewonnen werden. Verluste an Lösungsmittel können auch dadurch vermieden werden, daß man die Fäden in bekannter Weise einer methodischen Waschung mit Wasser unterwirft, indem man sie eine Reihe von mit Wasser gefüllten Gefäßen durchlaufen läßt. In dem Wasser verbleibt das Lösungsmittel; es kann durch fraktionierte Destillation wiedergewonnen werden. Die mit Wasser gewaschenen Fäden werden hierauf in der üblichen Weise weiter behandelt, und zwar getrocknet, zugerichtet, denitriert u. s. w.

Fig. 29.



Garnwinde für Kunstseide der Société Française de la Viscose (D. R. P. Nr. 168171).

Maschine zum Fixieren von Viscosefäden unter Spannung mit Hilfe verdünnter Säurelösungen mit zwei parallelen als Träger für die Strähne dienenden Achsen, von denen eine hydraulisch der anderen genähert oder von ihr entfernt werden kann, derselben Société Viscose (D. R. P. Nr. 175636), ist dadurch gekennzeichnet, daß die Druckwassersteuerung für den die bewegliche Achse tragenden Kolben der hydraulischen Vorrichtung durch einen Nockenscheiben-

antrieb so bewegt wird, daß die Spannung der Strähne zeitweilig verstärkt wird.

Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Fäden von E. W. Friedrich (D. R. P. Nr. 172 264) ist dadurch gekennzeichnet, daß die in bekannter Weise aus einer mit capillaren Öffnungen versehenen Düse in ein Rohr austretenden einzelnen Fäden zunächst in einer parallel dem Fadenlaufe in dem Rohre bewegten Flüssigkeit jeder für sich zum Erstarren gebracht und alsdann durch eine Drehbewegung der Flüssigkeit umeinander geschlungen werden.

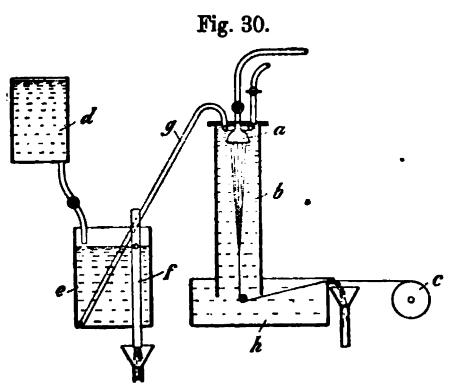
Vorrichtung zur Trennung von Kunstfäden von der Erstarrungsflüssigkeit und zum Aufspulen dieser Fäden von E. W. Friedrich (D. R. P. Nr. 172 265) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Faden vor dem Aufspulen auf ein endloses saugfähiges Tuch geführt wird, dessen Saugfähigkeit durch Abpressen der aufgesaugten Flüssigkeit dauernd erhalten bleibt.

Verfahren zur Herstellung von künstlicher Seide und Gewebestoffen aus Pyroxylin-Aceton-Lösung von H. E. A. Vittenet (D. R. P. Nr. 171 639) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Verspinnung in Gegenwart von schwefliger Säure erfolgt. — Man löst in dem Aceton vor der Verspinnung eine passende Menge schwefliger Säure. Die so erhaltene Pyroxylin-Aceton-Lösung kann entweder in der gewöhnlichen Atmosphäre oder in einer Atmosphäre von schwefliger Säure allein, oder mit trockener oder feuchter Luft vermischt, versponnen werden. Die Verwendung des Acetons ist wegen seines geringeren Preises und seiner leichteren Gewinnbarkeit empfehlenswert. Der gewonnene Faden ist haltbarer als der mit Alkohol-Äther erhaltene. — Man kann auch eine Lösung von Pyroxylin in reinem Aceton in einer schweflige Säure enthaltenden Atmosphäre verspinnen. Dabei kann Aceton entweder allein oder nach Zusatz von schwefliger Säure verwendet werden. In letzterem Falle leitet man einen Strom schwefliger Säure in das Aceton, bis eine der gewünschten Säuremenge entsprechende Gewichtszunahme erfolgt ist. Die Menge der schwefligen Säure kann von einigen Tausendsteln bis 30 Proz. schwanken. Die letztere Menge ist die Grenze der Löslichkeit der schwefligen Säure in Aceton. Man wird bemüht sein, eine möglichst geringe Menge schwefliger Säure zu verwenden. Mit dem steigenden Wassergehalte der Mischung muß auch die Menge schwefliger Säure steigen. Zu dieser Lösung von schwefliger Säure in Aceton fügt man dann Pyroxylin in einer je nach der gewünschten Viscosität wechselnden Menge. Die erhaltene homogene Mischung wird dann versponnen, wobei die oben angegebene Atmosphäre benutzt werden kann.

Verfahren zur Erzeugung künstlicher Fäden aus Celluloselösungen nach Pat. 154 507 und 157 157 (J. 1904, 392) von E. Thiele (D. R. P. Nr. 173 628) ist dadurch gekennzeichnet, daß als langsam wirkendes Fällbad eine alkalische Flüssigkeit, insbesondere schwache wässerige Alkalilösung, benutzt wird.

Zur Herstellung künstlicher Seide tritt nach E. Thiele (D. R. P. Nr. 178 942) die Spinnlösung durch Spinnbrause *a* (Fig. 30) in Fadenform in das Spinngefäß *b* ein. Der Faden durchläuft dieses Gefäß und wird hierauf auf die Walze *c* aufgewickelt. Die Fällflüssigkeit fließt vom Sammelbehälter *d* in den offenen Hilfsbehälter *e*, dessen Flüssigkeitsspiegel durch das Überfallrohr *f* konstant erhalten wird und tritt durch Rohr *g* in das oben geschlossene Spinngefäß ein, um dieses zu durchlaufen und schließlich aus dem Untersatz *h* abzufließen. — Bei der dargestellten Ausführung ist der Spiegel im Hilfsbehälter etwas höher als derjenige im Untersatz *h*, so daß die Fällflüssigkeit in der beschriebenen Richtung fließt. Senkt man dagegen den Flüssigkeitsspiegel in *e* durch Tieferstellung des Überfallrohres *f* oder des ganzen Behälters, so wird der Flüssigkeitslauf umgekehrt. Man muß dann die Fällflüssigkeit aus dem Sammelbehälter *d* unmittelbar in den Untersatz *h* abfließen lassen.

Fig. 30.



Erzeugung künstlicher Seide nach E. Thiele und R. Linkmeyer (D. R. P. Nr. 179 772). Bei der Herstellung künstlicher Fasern aus Cellulosekupferoxydammoniaklösungen werden neuerdings alkalische oder neutrale Fällbäder angewendet, in welche die Celluloselösung aus Capillaren hineingespritzt wird. Das Kupfer wird hierbei in der Faser zunächst in Form mehr oder weniger unlöslicher Verbindungen niedergeschlagen und muß dann nachträglich durch Säuren oder andere die Kupferverbindungen lösende Mittel aus der Faser entfernt werden. Dieser Vorgang erfolgt leichter als bei der unmittelbaren Fällung der Cellulosekupferoxydammoniaklösung durch Säuren, und die entstehende Faser ist stärker und glänzender als bei dieser. — Es wurde die Beobachtung gemacht, daß ein noch höherer Glanz verbunden mit größerer Feinheit der Faser und weicherem Griff des Seidenmaterials erzielt wird, wenn die Entfernung der in der Faser ausgefällten Kupferverbindungen durch Säuren oder andere lösende Mittel unter gleichzeitiger starker Spannung erfolgt, und zwar wird der beste Erfolg erzielt, wenn die angewendete Spannung so groß ist, daß eine Streckung der Faser über ihre ursprüngliche Länge hinaus erfolgt. Zugleich wurde gefunden, daß, wie bei der Einwirkung von Säure auf die gespannte mercerisierte Baumwollfaser, die Streckung am leichtesten im Augenblick der Säureeinwirkung erfolgt, während vorher zur Streckung eine ziemlich große Kraft nötig und nach erfolgtem Absäuern eine Streckung nur in ganz beschränktem Maße möglich ist. Die Ausführung des Verfahrens

erfolgt in der Weise, daß die in einem neutralen oder alkalischen Bad erzeugten Fäden am besten zunächst mit zweckmäßig warmem Wasser gewaschen oder mit anderen Flüssigkeiten, wie Lösungen neutraler Salze, z. B. Glaubersalzlösungen, Sodalösungen o. dgl., behandelt werden, welche das Ammoniak auswaschen, das Kupfer dagegen in Form einer in Säuren löslichen Verbindung zurücklassen. Darauf werden sie während der Behandlung mit Säuren oder anderen die Kupferverbindungen lösenden Mitteln nach einem der bekannten Verfahren einer starken, die Faser über ihre ursprüngliche Länge ausreckenden Spannung unterworfen. Nachdem die Wirkung der Säure zu Ende gekommen ist, kann man die Spannung beseitigen, ohne daß die Faser auf ihre ursprüngliche Länge zusammenschrumpft. Die Fasern werden dann von der Säure befreit und in üblicher Weise weiter behandelt. Auch bezüglich des Trocknens zeigen die unter Spannung abgesäuerten Fasern ein von den ohne Spannung abgesäuerten Fasern abweichendes Verhalten, insofern sie schon nach dem Trocknen ohne Spannung einen starken Seidenglanz besitzen, während letztere im gleichen Fall völlig glanzlos erscheinen.

Vorrichtung zur Wiedergewinnung der Lösungsmittel der Nitrocellulose für Maschinen zum Spinnen von Kollodiumseide von J. M. A. Denis (D. R. P. Nr. 165 331) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Spinnformen bez. Preßdüsen in die Leitung einer einem geschlossenen Kreislauf unterworfenen, auf erhöhter Temperatur gehaltenen Flüssigkeit münden, derart, daß einerseits unter vollständigem Luftabschluß der Ätherdampf hinter den Preßdüsen in einen Sammelbehälter tritt, aus dem er mittels selbsttätig spielenden Ventils in einen Kondensator gelangt, der mit einem oder mehreren Gefäßen zum Ablassen des Kondensates und einer selbsttätig gesteuerten Luftpumpe verbunden ist, und andererseits der Alkohol in der kreisenden Flüssigkeit absorbiert wird, um nach genügender Anreicherung aus dieser später abdestilliert zu werden, wobei in bekannter Weise durch Wahl einer denitrierenden Flüssigkeit für den Kreislauf in der Maschine außer der Wiedergewinnung der Lösungsmittel auch die Denitrierung des Gespinstes erfolgen kann.

Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden für Haare und Gewebe aus Casein von F. Todtenhaupt (D. R. P. Nr. 170 051) ist dadurch gekennzeichnet, daß letzteres in einer alkalischen Flüssigkeit gelöst und dann in Form dünner Fäden in ein Säurebad gepreßt oder in ein solches Bad fallen gelassen wird. — 100 g reines, in Alkali klar lösliches Handelscasein werden zerrieben, allmählich 320 g Wasser hinzugerührt, dann 20 g 10proz. Ammoniakflüssigkeit und auf dem Dampfbade so lange erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Nach dem Erkalten kann man diese Lösung entweder durch sehr feine Öffnungen mittels Druck pressen oder aus einer Höhe von 20 bis 50 cm durch Öffnungen, die bis 6 mm weit sein können, oder unmittelbar aus einem offenen Gefäß in ein Bad fallen lassen, das aus 100 g roher Salzsäure, 100 g Formaldehydlösung und 400 bis 600 g

Spiritus besteht, aus dem die Fäden dann, wie bekannt, versponnen werden. — Oder 100 g trübe in Alkali lösliches Casein werden wie vorher mit 400 bis 500 g Wasser und 200 g Ammoniakflüssigkeit behandelt. Fällbad: 50 g rohe konz. Schwefelsäure, 100 g Formalin, 400 bis 800 g Spiritus. — Oder 10 *l* Magermilch werden mit so viel Säure versetzt, bis beim Erwärmen alles Casein ausgefallen ist. Dieses wird dann auf einem Tuche gesammelt und gewaschen. Nach dem Abtropfen bringt man die schwammige, feuchte Masse in eine Abdampfungsschale, gibt 700 g Ammoniakflüssigkeit hinzu und erhitzt auf dem Wasserbade, bis die Lösung erkaltet die nötige fadenziehende Konsistenz hat. Fällbad: 50 g Eisessig, 400 bis 800 g Spiritus. Die Fäden werden nach dem Trocknen mit Formaldehyd behandelt und erneut getrocknet.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 178 985) hat sich gezeigt, daß das Auswaschen der Fäden durch einen Zusatz von Cellulose bedeutend erleichtert wird. Dieser Zusatz geschieht in der Weise, daß man sich eine Lösung von Cellulose mittels irgend eines der für diese gebräuchlichen basischen Lösungsmittels (z. B. Kupferoxydammoniak) oder eine Lösung von Viscose herstellt und entweder die fertige dicke Lösung der fertigen Caseinlösung zusetzt, oder in einer mehr oder weniger verdünnten Celluloselösung so viel Casein mit Hilfe der nötigen Menge von Basen löst, bis man eine fadenziehende Flüssigkeit erhält. Die bekannten Celluloselösungen lassen sich mit der Caseinlösung leicht in jedem Verhältnisse mischen, vorausgesetzt, daß zu deren Herstellung die gleiche Base verwendet wird. Für vorliegenden Zweck und um die billige und leicht herzustellende Caseinspinnlösung nicht unnütz zu verteuern, genügt ein Zusatz von 5 bis 10 Proz. trockener Cellulose auf das trockene Casein berechnet. Nach dem Trocknen erlangen derart hergestellte Fäden eine große Festigkeit und Elastizität besonders auch beim Anfeuchten mit Wasser.

Die Kunstseide. Die historische Entwickelung dieser Industrie besprach Lehner (Z. angew. 1906, 1581).

Das Verhalten der aus Gelatine hergestellten Millarschen oder Vanduraseide im Polarisationsmikroskop untersuchte A. Herzog (Österr. Chemzg. 1906, 166).

Pflanzliche Faserstoffe.

Das Warmwasserröstverfahren für Flachs von C. Vansteenkiste (D. R. P. Nr. 178 901) besteht darin, daß die Flachsstengel vor dem eigentlichen Röstprozeß unter öfterem Herausnehmen durch Auslaugen mit warmem Wasser von den wasserlöslichen Bestandteilen befreit und bei dem Röstprozeß dann mehrfach gelüftet werden. Hierdurch wird eine den Fasern schädliche, mit üblen Gerüchen verbundene Gärung verhindert. Außerdem wird der Röstprozeß durch die neue Behandlungsweise nicht unerheblich abgekürzt. — Man verwendet z. B. 4 Bottiche. Im 1. Bottich, welcher mit Wasser von ungefähr 35°

gefüllt ist, wird der zu röstende Flachs etwa 12 Stunden unter öfters wiederholtem Herausheben und Eintauchen mit jenem Wasser in Berührung gebracht, um die im Wasser löslichen Bestandteile zu extrahieren. Dann erfolgt ein auf die gleiche Weise durchzuführendes Spülen des aus Bottich 1 herausgehobenen und abgetropften Flachses in Bottich 2, um die Reste der löslichen Bestandteile möglichst zu beseitigen. Das im Bottich 2 zurückbleibende Spülwasser wird nach etw. erfolgtem Filtrieren in den vorher entleerten Bottich 1 übergeführt, um zur Extraktion von frischem Flachs zu dienen, der nunmehr dem oben beschriebenen Arbeitsgang unterworfen wird. Der von seinen löslichen Bestandteilen befreite, aus Bottich 2 herausgehobene Flachs wird darauf in Bottich 3 etwa 60 Stunden lang mit 15 bis 30° warmem und mit Röstpilzen in bekannter Weise versetztem Wasser unter öfterem Eintauchen und Herausheben behandelt, um auf diese Weise die unlöslichen harzartigen Bestandteile u. dgl. in lösliche Produkte überzuführen. Um diese vollständig zu entfernen, erfolgt schließlich ein Spülen des fertig gerösteten Flachses in Bottich 4. Die in Bottich 3 und 4 enthaltenen, an Röstpilzen sich allmählich anreichernden Lösungen sollen ganz oder zum Teil, so lange als angängig, und nach etw. Filtrieren für die nachfolgende Röstung neuen aus Bottich 2 kommenden Flachses benutzt werden.

Verfahren zur Erleichterung der Trennung der Holzteile von den Fasern der Gespinstpflanzen beim Brechen und Pochen von E. Poisson (D. R. P. Nr. 167 712) ist dadurch gekennzeichnet, daß die nach bekannter Weise auf Kosten der Harze und Fette der Gespinstpflanzen bei der Behandlung im alkalischen Bad gebildeten löslichen Seifen entweder unmittelbar oder nachdem die degummierten Gespinstpflanzen durch ein Seifenbad gezogen sind, durch Behandlung der Gespinstpflanzen mit einer Tonerde- oder Magnesiasalzlösung in unlösliche Tonerde- oder Magnesiaseifen umgewandelt werden. — Für den Fall, daß die das alkalische (Natron- oder Kali-) Bad verlassenden Gespinstpflanzen aus Bestandteilen derselben selbst gebildete Harzseife einschließen, werden sie nach dem Verlassen des Bades, nachdem sie oberflächlich in einem Wasserbad abgespült sind, in eine Lösung von Tonerdesulfat oder Alaun oder Tonerdeacetat oder Tonerdenitrat oder irgend eine andere Lösung eines Tonerdesalzes eingetaucht. Die Menge des Tonerdesalzes muß im Verhältnis zu dem Gewicht der zu zersetzenden Seife, d. h. sie müssen im molekularen Verhältnis zueinander stehen, um die Natron- oder Kaliseife in Tonerdeseife umzuwandeln. Die Tonerde tritt dabei an Stelle des Natrons oder Kalis, um mit dem Harz eine unlösliche Tonerdeseife zu bilden. Nachdem die Gespinstpflanzen 10 bis 20 Minuten in das Tonerdesalzbad eingetaucht sind, werden sie gewaschen und dann getrocknet und sind dann für die mechanische Einwirkung des Brechens, Pochens, Kratzens und Kämmens geeignet. Man kann das Tonerdesalz auch durch ein lösliches Magnesiasalz (ein Sulfat oder Chlorid oder ein essigsaures oder salpetersaures Salz) er-

setzen, in welchem Falle an Stelle der Tonerde eine unlösliche Magnesiaseife gebildet wird.

Verfahren zur Gewinnung der langen Fasern aus Torfmasse von A. Beddies (D. R. P. Nr. 168172) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Masse so lange gemahlen wird, bis die kurzen brüchigen Fasern zerkleinert sind, und dann durch Waschen die zerkleinerten Massen von den haltbaren langen Fasern fortgeschwemmt werden.

Zur Gewinnung von Torffasern werden nach D. Garnholz (D. R. P. Nr. 167831) die Fasern aus dem durch einen Rohrstutzen vom Behälter niederfließenden Torfschlamm durch unterhalb des Schlammbassins untereinander angeordnete Roste o. dgl. aufgefangen.

Maschine zum Reinigen von Ramie vom J. M. A. Faure (D. R. P. Nr. 175637) und H. J. Boeken (D. R. P. Nr. 175638).

Verfahren zur Gewinnung reiner, für Textil- und ähnliche Zwecke verwendbarer Faser aus Baumwollsaathülsen und anderen faserhaltigen Abfallprodukten von J. D. Barth und P. H. Minck (D. R. P. Nr. 171604) ist dadurch gekennzeichnet, daß die faserhaltige Masse in einer Beize von bekannten inkrustenlösenden Chemikalien, wie Alkalien, Erdalkalien, verdünnten Säuren, schwefligsauren Alkalien, doppeltschwefligsaurem Kalk, -Magnesia, -Kali, -Natron u. dgl., so lange gekocht wird, bis der Zusammenhang der Hülsenreste mit der Faser, ohne daß diese selbst angegriffen wird, genügend gelockert ist, worauf die Masse beim Passieren einer geeigneten Anzahl von Bottichen mit verschiedenen geeigneten Waschflüssigkeiten und oben und unten offenen, konischen Einsätzen, in denen innerhalb vertikaler Reibekanten konische Transportschnecken und darunter schlägerartige Flügel rotieren, auf mechanischem Wege durch Reiben und Waschen von den Hülsenresten befreit wird, wobei vermöge hohler, gebogener Schöpfarme an einer gemeinsamen Welle mit konischen Siebtrommeln der Transport der Masse unter Abtropfen der jeweiligen Waschflüssigkeit in den nächsten Bottich selbsttätig bewirkt wird. (Patentanspruch.)

Naßspinnverfahren von P. Heyndrickx (D. R. P. Nr. 178251) ist dadurch gekennzeichnet, daß das Vorgespinst, bevor es zwischen die Streckwalzen gelangt, durch eine wässerige Chlorzinklösung von gewöhnlicher, höchstens 25 bis 30° betragender Temperatur hindurchgeleitet wird, um die der Faser anhaftenden Klebstoffe und harzigen Stoffe ohne Anwendung heißen Wassers aufzuweichen und von der Faser loszulösen.

Flachsröste. Nach R. Baur (Chemzg. 1906, 983) bewährt sich sein patentiertes Verfahren (J. 1893, 974). Die Faserstengel werden bei einer Temperatur unter 100° mit schwefelsäurehaltigem Wasser etwa eine Stunde lang behandelt, und alsdann die hierdurch auf der Faser gallertartig niedergeschlagene Pektinsäure mit warmem, soda-

haltigem Wasser weggewaschen. Der Unterschied zwischen dem, für kleine bäuerliche Kreise geeigneten Verfahren, und dem für Massenbewältigung ist nur der, daß bei der letzteren die offenen Holzkufen durch geschlossene, viereckige, gußeiserne, je 10 hk enthaltende Kessel ersetzt sind, welche, mit einer Luftpumpe versehen, die Verarbeitung von 30 hk Rohflachs pro Kessel und pro Tag gestatten.

Rottebacillus. F. Schardinger (Centr. Bakt. 14, 772) fand in Flachsröstgruben einen Bacillus, Bacillus macerans. Im Schwärmstadium bildet der Bacillus schlanke, lebhaft bewegliche Stäbchen von 4 bis 6 : 0,8 bis 1 μ. Die hervorragendsten Eigenschaften dieses Bacillus sind ein ganz bedeutendes Auflösungsvermögen pflanzlicher Zellverbände und die Fähigkeit, Kohlehydrate unter Bildung von Aceton zu vergären. Hoher Säuregehalt verhindert oder verzögert zum mindesten den Vorgang der Verrottung.

Entfetten der Baumwolle zum Entfernen des Baumwollwachses. Nach J. M. Matthews (J. Frankl. 162, 25) wird beim Entfetten mit Öl, statt mit Alkalien, die Baumwolle weißer und weicher, es geht schneller und erfordert nur niedrige Temperaturen. Es wird etwa 1 bis 2 Proz. Öl vom Gewicht der Baumwolle zu dem Bade gegeben, in den meisten Fällen sogar direkt zum Farbbad. Das Auswaschen nach dem Entfetten ist nicht nötig, denn eine kleine Menge Öl, die mit in das Farbbad gelangt, schadet diesem nichts. Bei basischen Farbstoffen darf das Öl nicht zum Farbbad gesetzt werden, da dann mit dem Farbstoff unlösliche Verbindungen entstehen. Auch beim Beizen mit Tannin muß im gesonderten Bade entfettet werden. Wird Türkischrotöl zum Auskochen verwendet, so wird die Baumwolle dadurch stark gebleicht.

Bleicherei, Färberei, Zeugdruck.

Vorrichtung zum Behandeln von Geweben mit Flüssigkeiten von R. Hausdorf (D. R. P. Nr. 178 233) ist dadurch gekennzeichnet, daß der das Arbeitsgut und das Bad aufnehmende Behälter gekrümmte Stirnwände besitzt und mit einem Antriebe ausgestattet ist, durch den der Behälter sowohl in eine hin- und hergehende als auch in eine auf- und abwärts gerichtete Schüttelbewegung versetzt werden kann.

Vorrichtung zum Waschen, Färben, Bleichen u. s. w. von Textilgut mit einem trommelförmigen, mit Siebmantel und sektorförmigen Kammern zur Aufnahme des Arbeitsgutes versehenen Behälter von R. Uhlig (D. R. P. Nr. 179 697) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Arbeitsgutbehälter durch schrittweise Drehung jeweils in der Ausdehnung der Mantelfläche einer seiner Kammern mit dieser über einen Behälter luftdicht abschließend eingestellt werden kann, der an eine Flüssigkeitspumpe angeschlossen ist, welche ermöglicht, Flüssigkeit in die Kammer einzutreiben bez. aus ihr abzusaugen.

Waschmaschinen von E. Page (D. R. P. Nr. 176353), — C. Kampmann (D. R. P. Nr. 170928, 176354 u. 176356), — R. Ellerbrock (D. R. P. Nr. 176359), — A. Conkling (D. R. P. Nr. 176608), — T. Anspach (D. R. P. Nr. 176066 u. 176355), — E. Schwarz (D.R.P. Nr. 171862), — C. Hoga (D.R.P. Nr. 171863), — E. Brocker (D. R. P. Nr. 168940), — L. Arnold (D. R. P. Nr. 174318).

Waschmaschine, bei der im Innern der Waschtrommel zu bestimmten Zeiten besonders gesteuerte bewegliche Klappen angeordnet sind, von A. J. Woerner (D. R. P. Nr. 175646).

Breitwaschmaschine mit einem über dem Boden des eigentlichen Waschbottichs liegenden Hilfstrog von L. P. Hemmer (D. R. P. Nr. 175575).

Verfahren zur Vorbehandlung von Flachs-, Jute- und ähnlichen Faserstoffen in jeder Form für das Bleichen von J. de Keukelaere (D. R. P. Nr. 169448) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern der Einwirkung eines Sulfides der Alkalien oder alkalischen Erden ausgesetzt werden.

Vorrichtung zum Breitbleichen von Stoffen in einem Arbeitsgange von R. Starek (D. R. P. Nr. 176606).

Verfahren zum Bleichen von Textilfasern, Gespinsten und Geweben, unter Benutzung von gasförmigem Chlor von H. Zeitschner (D. R. P. Nr. 176089).

Die Vorrichtung zum Breitbleichen baumwollener Gewebe von W. Mathesius (D. R. P. Nr. 169642) gestattet Temperaturen von 130 bis 140° anzuwenden.

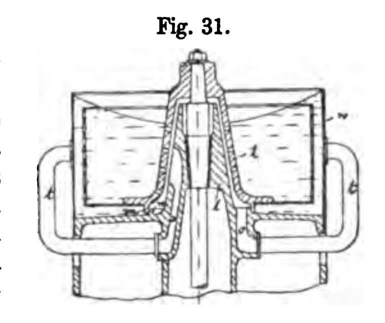
Vorrichtung zum Appretieren und Aufwickeln von Fäden, die in parallelen Zügen laufen, mit einem dem Flüssigkeitstrog nachgeordneten Dämpfkasten zum Trocknen der Fäden von X. Bossart (D. R. P. Nr. 177566) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Fäden nach ihrem Durchgange durch den Flüssigkeitstrog durch Flächen aus Schwamm und Filz, unter Umständen bei gleichzeitiger Dämpfung, von überschüssiger Flüssigkeit befreit und sodann durch besondere Heizkörper vorgetrocknet werden, worauf sie zum Dämpfkasten selbst gelangen, von dem aus die getrockneten Fäden, nach Bedarf durch einen Leitfilz nochmals gedämpft und geglättet, nach den Aufwickelspulen eines Rahmes laufen, der unterhalb und schräg zur Ebene des Dämpfkastens liegt.

Vorrichtung zum Mercerisieren von Baumwolle, insbesondere in Form feiner Gespinststoffe von geringer Widerstandskraft gegen Spannung (z. B. Spitzen) unter Verwendung zweier für die Flüssigkeit durchlässiger, nicht zusammenschrumpfender Mitläufer, zwischen welchen das Arbeitsgut zusammengepreßt gehalten wird, von W. Mather, J. Hübner und W. J. Pope (D. R. P. Nr. 177166), ist dadurch gekennzeichnet, daß diese Mitläufer auf den Strecken, auf denen sie das Arbeitsgut zwischen sich halten, nahezu geradlinig und über

Rollen geführt werden, welche die beiden Mitläufer straff halten, um durch sie den erforderlichen Druck auf das zwischen ihnen gehaltene Arbeitsgut auszuüben.

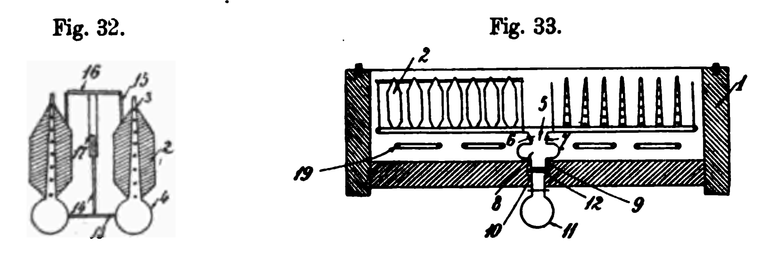
Schleudermaschinen mit selbsttätigem Flüssigkeitsumlauf und einem centralen, von der gelochten Trommelwandung gebildeten, nach unten offenen Raum von J. Selwig (D. R. P. Nr. 168852) ist dadurch gekennzeichnet, daß der centrale Raum zwischen Trommel und Gehäuseboden durch Vorsprünge (Fig. 31), Stege o. dgl. Teile des Trommel- und des Gehäusebodens gegen den zwischen Trommel- und Gehäusemantel befindlichen Raum abgrenzt und mit ihm durch geschlossene Leitungen verbunden ist.

Fig. 31.



Apparate. Spulenhalter zum Färben mit kreisender Flotte. Nach H. L'Huillier (D. R. P. Nr. 173233) sind die Spulen *2* (Fig. 32 u. 33) auf hohle gelochte Dorne *3* aufgesteckt, welche reihenweise auf Röhren *4* sitzen. Diese Rohre werden paarweise, das

Fig. 32. Fig. 33.



eine rechts, das andere links von der mittleren Längslinie des Bottichs in einer Verbindungsbüchse *5* vereinigt, die unten mit der Flüssigkeitszuleitung in Verbindung steht. Beim Ausführungsbeispiele werden die Flachfedern zweier benachbarter Spulenreihen von zwei zwischen den Spulenreihen stehenden Tragkörpern *16*, *17* gehalten. An beiden Enden eines Röhrenpaares sitzt je ein Querstück *13*. Diese Querstücke tragen Stäbe *14*. Über die Stäbe *14* greifen die Hülsen *17*, die ein Querstück *16* tragen, an welchem die Flachfedern *15* befestigt sind. Nachdem die Spulen auf ihre Spindeln gebracht sind, werden die Flachfedern *15* zwischen jede Spulendoppelreihe gebracht, so daß sie mit ihrer unteren, gegebenenfalls entsprechend der Kegelform der Spule zugeschärften Fläche gegen die Kegel der Spulen drücken und diese dadurch auf ihren Spindeln (Dornen) festhalten.

Verfahren zur Herstellung von Spulen für die Zwecke des Entschälens, Färbens, Bleichens u. s. w. von Seide von L. Détré

(D. R. P. Nr. 177 277) ist dadurch gekennzeichnet, daß man den Seidenfaden gleichzeitig mit einem Faden aufspult, welcher bei der darauffolgenden Behandlung der Spule mit Flüssigkeit nicht schrumpft.

Spulenhalter für Vorrichtungen zum Behandeln von Garnen u. s. w. in aufgewickeltem Zustande mit kreisenden Flüssigkeiten von Holle & Cp. (D. R. P. Nr. 175 574) ist dadurch gekennzeichnet, daß derselbe an seinem Ende mit einem trichterförmigen Sitz versehen ist, in welchen das Ende der Spulenhülse beim Aufstecken eintritt, so daß es abdichtend gegen den Halter gepreßt wird.

Preßdeckel für Vorrichtungen zum Bleichen, Färben u. s. w. von Garnen in Spulenform von Holle & Cp. (D. R. P. Nr. 175 577) ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil bez. mehrere Teile des in bekannter Weise rostartig ausgebildeten Preßdeckels für sich aufklappbar oder abnehmbar angeordnet ist bez. sind, und daß jeder Teil des Preßdeckels durch einen Riegel oder eine ähnliche Sicherung in der Ebene des Preßdeckels festgestellt werden kann.

Vorrichtung zum Färben, Bleichen u. s. w. von Kötzern und Spulen mit kreisender Flüssigkeit in einem geschlossenen Behälter, der durch die Tragplatte für das Arbeitsgut in zwei, an die Rohrleitung der Pumpe angeschlossene Räume geteilt wird, von P. Fontaine (D. R. P. Nr. 175 573), ist dadurch gekennzeichnet, daß die Abdichtung des abhebbaren Deckels und der aushebbaren Tragplatte für das Arbeitsgut auf ihren Sitzen durch eine Stange erfolgt, welche achsial durch den Behälter geht, mit einem Bundring auf der Tragplatte für das Arbeitsgut aufliegt und mit dem unteren Teil des Behälters verschraubt ist, während ihr oberes Ende die Druckschraube für den Deckel aufnimmt.

Spulenträger für Vorrichtungen zum Färben von Kardenband von Wegmann & Cp. (D. R. P. Nr. 168 286).

Arbeitsgutträger für Vorrichtungen zum Färben, Bleichen u. dgl. von Karden-, Streck-, Kämmmaschinenbändern, Baumwollunte und ähnlichem bandförmigen Arbeitsgut von T. W. Schmid (D. R. P. Nr. 169 289).

Vorrichtung zum Färben, Bleichen, Waschen o. dgl. von Garn in Kötzerform von R. Rawson und E. Lodge (D. R. P. Nr. 172 075) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Garnkötzer sowohl mit ihrem cylindrischen Teile als auch mit ihrem Kopf- und Fußende auf den Aussparungen von Rahmen wagrecht abgedichtet aufliegen und die Färbeflüssigkeit durch die Garnkötzer in den gegebenenfalls übereinander gesetzten Rahmen unter Anwendung von Saug- und Druckwirkung hindurchgeführt wird.

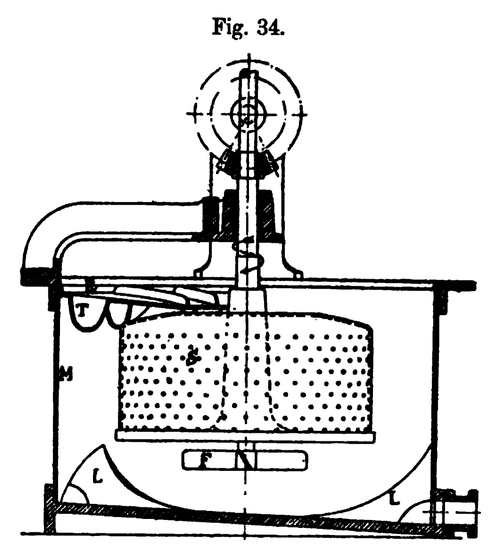
Maschine zum Färben von Kötzern, Kreuzspulen u. dgl. von Gebr. Wansleben (D. R. P. Nr. 168 821) ist dadurch gekennzeichnet, daß die auf gelochte Hülsen aufgebrachten Garnkörper mittels eines endlosen Bandes, das zur Aufnahme der Hülsen mit Hohlnippeln versehen ist, nacheinander über eine im Färbtrog angeordnete Saug-

kammer zum Durchführen der Flotte durch die Kötzer oder Spulen und eine dem Farbtrog folgende zweite Saugkammer zum Absaugen der Flüssigkeit geführt werden.

Vorrichtung zum Färben und Trocknen von Garnspulen auf Hohlgestellen von A. Bückmann (D. R. P. Nr. 170431) ist gekennzeichnet durch einen Bottich mit Färberaum und Trockenraum, deren jeder zur Aufnahme der Spulengestelle mit Stutzen versehen ist, die Ventile besitzen, welche bei der Auswechselung der Spulengestelle selbsttätig geschlossen und geöffnet werden.

Schleudermaschine zum Färben, Beizen, Tränken und zu ähnlicher Behandlung von Fasergut mit kreisender Flüssigkeit. Nach Gebr. Wansleben und L. Hwass (D. R. P. Nr. 177608) wird das Kreisen der Flotte dadurch bewirkt, daß die aus der sich drehenden Siebtrommel *S* (Fig. 34) austretende Flüssigkeit an den Mantel *M* der Zentrifuge gedrängt wird, hier sich staut und von den nach unten offenen Taschen *T* des Ringdeckels *R* aufgefangen wird. Diese Taschen leiten die Flüssigkeit nach den auf der Oberseite des Ringdeckels angebrachten Leitflächen, an denen die Flüssigkeit entlang und wieder in die Trommel zurückläuft. Auf dem Boden des äußeren Behälters sind Leitschaufeln *L* angebracht. Hierdurch soll auch die auf dem Boden des Behälters liegende Flüssigkeit nach oben und durch die Taschen des Ringdeckels getrieben werden. Um ein noch gründlicheres Vermischen der Flotte insbesondere bei einem großen Raume zwischen dem Boden des Gehäuses und der Schleudertrommel zu erreichen, können außerdem auf der Maschinenachse unterhalb des Bodens der Schleudertrommel die für derartige Zwecke an sich schon bekannten Mischflügel *F* angeordnet sein. Durch die Schaufeln *F* wird die Flotte stark in Drehung versetzt; die am Boden des Mantels befindlichen Leitschaufeln *L* treiben die Flüssigkeit zwischen Trommel und Mantel hindurch nach oben durch die Schöpfer des Ringdeckels.

Fig. 34.



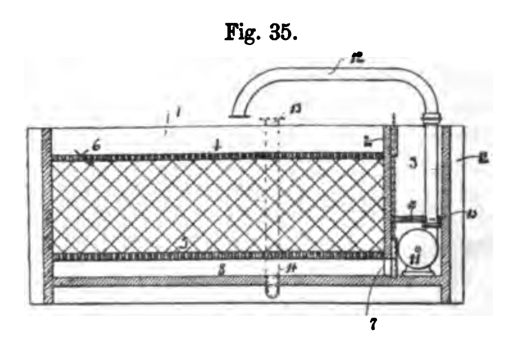
Schleuder für Färbereizwecke u. dgl. mit Zellen zur Aufnahme des Arbeitsgutes von A. Musmann (D. R. P. Nr. 167929) ist gekennzeichnet durch zwei konzentrisch zueinander, in gleichem Sinne,

aber mit verschiedenen Winkelgeschwindigkeiten umlaufende Trommeln, von denen die innere mit Aussparungen zur Aufnahme der das Schleudergut enthaltenden Zellen ausgestattet ist, die sich unter dem Einfluß der Fliehkraft radial gegen die Innenfläche der Außentrommel zu legen vermögen und auf dieser bei entsprechendem Unterschied in den Winkelgeschwindigkeiten der beiden Trommeln abrollen.

Schleuder für gefärbte Gespinste, Vorgespinste, Kardenbänder u. s. w. mit einem, mehrere Schleudertrommeln aufnehmenden Behälter, von Wegmann & Cp. (D. R. P. Nr. 168 984), ist dadurch gekennzeichnet, daß der gemeinsame Behälter in Unterabteilungen geteilt ist und in jeder derselben sich eine Schleudertrommel befindet.

Die Vorrichtung zum Färben, Bleichen u. s. w. von Faserstoffen mit kreisender Flüssigkeit von P. Schirp (D. R. P. Nr. 177 167) besteht aus einem rechteckigen Behälter *1* (Fig. 35), welcher durch eine Querwand *2* in zwei Kammern geschieden ist. Von diesen dient die kleinere *3* als Flottenraum, die größere *4* dagegen als Warenraum. In letzterem ist über dem eigentlichen Boden ein zweiter Boden *5* in geeignetem Abstande angebracht, der durchlocht ist und auf dem das in den Warenraum eingebrachte Färbegut ruht, durch einen Preßdeckel *6* an Ort gehalten. Die

Fig. 35.

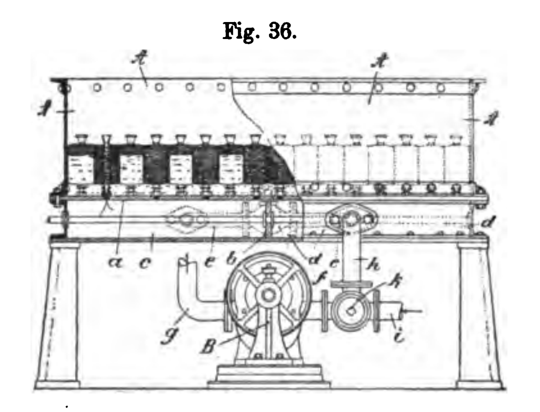


Wand *2* besitzt unten eine Öffnung *7*, welche den Flottenraum *3* mit dem unter dem gelochten Boden *5* befindlichen Raum *8* verbindet, und oben zwei Öffnungen zur Verbindung des Flottenraumes mit dem oberen Teile des Warenraumes. Diese Öffnungen sind je mit einem Verschlußschieber ausgestattet, der so eingerichtet ist, daß er während des Betriebes umgestellt und so die betreffenden Öffnungen nach Bedarf geschlossen oder geöffnet werden können. — In dem Flottenraum *3* steht die die Bewegung der Flotte vermittelnde Pumpe *11*, welche die im Flottenraum befindliche Flotte ansaugt. Ihr Druckrohr *12* ist als Schwenkrohr ausgebildet, so daß es mit seinem freien Ende über den Warenraum gebracht oder auch an ein Rohr *13* angeschlossen werden kann, welches seitlich vom Behälter *1* hochgeführt ist und mit seinem unteren Ende bei *14* in den Raum *8* einmündet. Oberhalb der Pumpe *11* besitzt der Flottenraum *3* einen luftdicht schließenden, wagrechten Boden *15* mit einer durch Schieber *16* verschließbaren Öffnung. Wird das Druckrohr *12* gemäß der Zeichnung so eingestellt, daß seine Mündung über dem Warenraum *4* sich befindet, und die untere Öffnung *7* der Wand *2* geöffnet, die oberen dagegen und der in dem oberen Boden *15* des Flottenraumes befindliche Schieber *16*

geschlossen, so saugt die Pumpe *11* die Flotte aus dem unteren Teile des Flottenraumes *3* und damit auch aus dem unter dem gelochten Boden *5* befindlichen Raum *8* an, und die Flotte ergießt sich über das in dem Warenraum befindliche Färbegut. Es wird also in diesem Falle die Flotte in der Richtung von oben nach unten durch das Gut hindurchgesaugt. Werden die Verschlußschieber in der Wand *2* umgeschaltet, d. h. die untere Öffnung *7* geschlossen und die oberen Öffnungen sowie der Schieber *16* im Boden *15* geöffnet und außerdem das Druckrohr *12* an das Rohr *13* angeschlossen, so wird die von der Pumpe aus dem Flottenraume *3* angesaugte Flotte in den Raum *8* und von hier durch das Gut gedrückt, um durch die oberen Öffnungen in den Flottenraum *3* und dann zur Pumpe zurückzufließen.

Drehschiebersteuerung für Vorrichtungen zum Färben u. s. w. von Textilgut mit in wechselnder Richtung kreisender Flotte der Rheinischen Webstuhl- und Appreturmaschinenfabrik (D. R. P. Nr. 173075) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Schieber mit zwei Paar diametral einander gegenüberliegenden und versetzt zueinander angeordneten Kammern (Fig. 36) versehen ist, die für sich durch zwei sich überkreuzende Kanäle in Verbindung stehen und von denen das eine in der Achsenrichtung des Drehschiebers in zwei weitere Kammern ausmündet, welche die Verbindung nach dem Materialträger herstellen, während das zweite Kammernpaar in zwei radialen Kanälen ausläuft, durch die die Verbindung mit dem Bottich zu stande kommt.

Fig. 36.

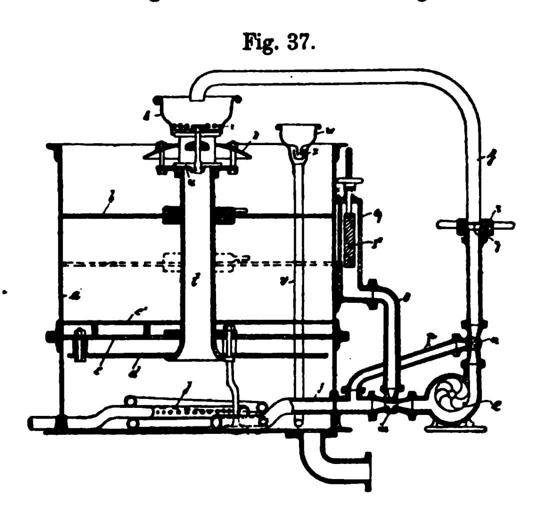


Färbevorrichtung. Nach Wegel & Abt (D. R. P. Nr. 171859) werden beim Färben u. s. w. von Cops, Kreuzspulen, Bobinen u. s. w. die Öffnungen des Zwischenbodens *a* (Fig. 37 S. 404) mit gelochten Hülsen versehen und darauf die zu färbenden Materialien gesteckt. Bei Inbetriebsetzung der Pumpe *B*, welche die Farbflotte durch die Rohrleitung *i* ansaugt, wird die Flotte durch die Rohrleitung *g* zunächst nach dem Raum *c* und von da durch die Rohrleitung *e* auch nach dem Raum *d* befördert. Während dieses Vorganges bleibt die Rückleitung *h* nach der Pumpe *B* durch den eingeschalteten Dreiwegehahn *k* geschlossen. — Infolge der in den Räumen *c* und *d* entstehenden Spannung tritt die Farbflotte durch die auf auf dem Zwischenboden *a* angeordneten Hülsen und die auf diesen sitzenden Materialien hindurch und sammelt sich sodann im oberen Teil des Bottichs *A*. — Ist auf diese Weise die Farb-

26*

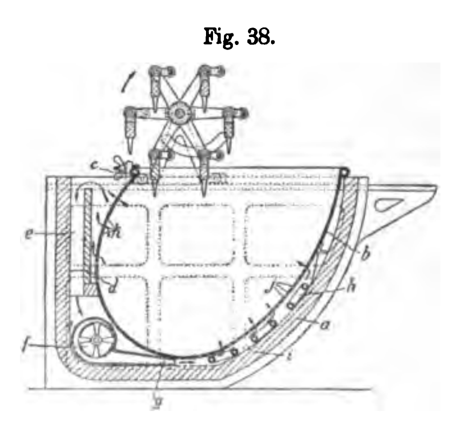
flotte so hoch gestiegen, daß die zu färbenden Materialien vollständig davon bedeckt sind, so wird Hahn *f* der Leitung *e* geschlossen und durch den Dreiwegehahn *k* die Verbindung der Leitung *h* mit der Pumpe *B* hergestellt; gleichzeitig wird auch die Zuleitung *i* geschlossen. Dadurch wird erreicht, daß die Farbflotte nur durch die über dem Raum *c* befindlichen Materialspulen gedrückt wird, während sie durch die über dem Raum *d* befindlichen Materialspulen nach *d* zurückgesaugt und durch die Rohrleitung *h* der Pumpe *B* wieder zugeführt wird, somit also einen ständigen Kreislauf ausführt. — Durch von Zeit zu Zeit selbsttätig erfolgende Umschaltung der Pumpe *B* wird die Flotte auch in umgekehrter Richtung bewegt, so daß sie zunächst durch die über dem Raum *d* befindlichen Materialien gedrückt und durch *c* abgesaugt wird. — Bei Materialien in losem Zustande, z. B. Stranggarnen, loser Wolle, Lumpen u. s. f., wird der Zwischenboden *a* ohne Hülsen benutzt, die zu färbenden Materialien werden einfach auf den Boden *a* gepackt und ein gelochter Deckel wird darauf gelegt. Der Arbeitsvorgang ist dann der gleiche wie bereits weiter oben beschrieben.

Fig. 37.



Vorrichtung zum Färben von losem Fasergut in einem in einem Bottich angeordneten durchlöcherten Behälter von O. Gruhne (D. R. P. Nr. 170 343) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Behälter *b* (Fig. 38) zur Aufnahme des Arbeitsgutes nur an zwei einander gegenüberliegenden Stellen *j*, *k* Durchlochungen aufweist, welche die Verbindung mit je einem von dem übrigen Innenteile des Bottichs getrennt liegenden Raum *e* und *i* herstellen, deren einer *e* mit der Saugseite, deren anderer *i* mit der Druckseite einer Pumpe *f* in Verbindung steht, so daß beim Arbeiten der

Fig. 38.



Pumpe *f* die Flotte von dem einen der genannten beiden Räume *e* und *i* zum anderen und damit auch durch das zu führende Gut getrieben wird.

Vorrichtung zum Färben, Waschen, Bleichen und Kochen von Fasern, Garnen, Stoffen u. s. w., bei welcher das Arbeitsgut im offenen Bottich zwischen gelochten Platten gehalten wird und die Laufrichtung der durch ein Pumpwerk in Kreislauf versetzten Flüssigkeit bei gleichbleibender Umdrehungsrichtung der Pumpe durch Umsteuerung von Hahnverschlüssen geändert werden kann, von A. Urban (D. R. P. Nr. 168447), ist dadurch gekennzeichnet, daß das Saugrohr der Pumpe an ein an der Behälterwandung angebrachtes Gehäuse angeschlossen ist, in welchem ein die Verbindung nach dem Bottich abdeckender Schieber vorgesehen ist, durch dessen Stellung stets das Absaugen der Flüssigkeit unmittelbar oberhalb der das Arbeitsgut abdeckenden Siebplatte, also entsprechend der durch die jeweilige Schichthöhe des Arbeitsguts gegebenen Stellung dieser Siebplatte, ermöglicht wird.

Steuerung für den Flottenkreislauf von Färbevorrichtungen, welche aus einem Flüssigkeitsbehälter, einer Flüssigkeitspumpe und einem oder mehreren geschlossenen Behältern zur Aufnahme des auf gelochte Cylinder aufgebäumten Arbeitsgutes bestehen, von G. A. Dantan (D. R. P. Nr. 168448), ist dadurch gekennzeichnet, daß die Verstellung des in bekannter Weise in einem zwischen Flotten- und Arbeitsgutbehälter liegenden Gehäuse angeordneten Schiebers durch Drehung einer Welle erfolgt.

Vorrichtung zum Behandeln von Fasergut mit kreisenden Flüssigkeiten in aufeinander folgenden, durch Siebwände getrennten Abteilungen von Esser & Cp. (D. R. P. Nr. 166808) ist dadurch gekennzeichnet, daß die einzelnen Abteilungen für das Arbeitsgut hintereinander angeordnet sind und die senkrecht stehenden siebartigen Zwischenwände behufs Änderung des Flüssigkeitsweges mit senkrecht oder wagrecht, zeitweise oder beständig verstellbaren, die Siebwände teilweise deckenden Schiebern o. dgl. ausgerüstet sind.

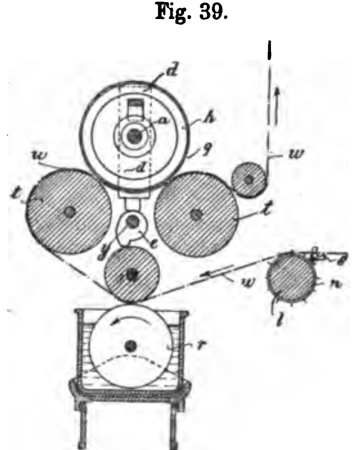
Maschine zur Behandlung von Kettgarn in Strangform mit Flüssigkeiten, bei welcher das Garn in schraubengangförmigen Windungen durch die Flüssigkeit und durch Quetschwalzen geführt wird, von J. W. Fries (D. R. P. Nr. 169573), ist dadurch gekennzeichnet, daß das Ausquetschen des Garnstranges durch eine hohle Gummiwalze erfolgt, welche an eine metallene Gegenwalze durch zwei von dieser angetriebene Druckwalzen angepreßt wird, deren eine verstellbar ist.

Breitfärbemaschine mit Geweberücklauf (Jigger) von J. Leontieff (D. R. P. Nr. 173127) ist dadurch gekennzeichnet, daß unterhalb des Jiggerkastens ein gegebenenfalls mit Spritzrohren ausgestatteter Trog für das Spülwasser und seitlich von diesem Trog eine Wickelwalze angeordnet ist, auf welcher sich das Gewebe auf-

rollt, wenn unmittelbar nach Beendigung des Färbevorganges gespült werden soll.

Leistenbeizmaschine für einseitiges Beizen der Gewebe. Nach E. Gessner (D. R. P. Nr. 174 319) wird die Ware *w* (Fig. 39) von Hand oder mechanisch auf die Nadelringe *n* der Einzugswalze *l* aufgenadelt, gelangt dann über Säureauftragwelle *r* und Transportwalzen *t* hinweg unter die Heizkörper *h*. Die über den Transportwalzen *t* liegenden Heizkörper *h* sind auf ihrer Achse *a* in der Weise verschiebbar angeordnet, daß jeder Heizkörper eine Nabe *m* mit Ringnut *u* besitzt, in welche ein Führungszapfen *z* eingreift und den Körper in einer mit der Leiste des Gewebes übereinstimmenden Lage führt. Der Mantel *q* des Heizkörpers ist aus dem oben angegebenen Grunde auswechselbar.

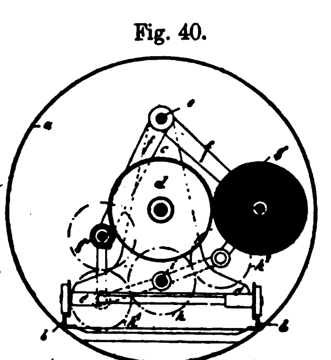
Fig. 39.



Tränkungsvorrichtung für Stoffbahnen, die von einer Rolle abgezogen werden, von J. de Clercq (D. R. P. Nr. 177 610), ist dadurch gekennzeichnet, daß die Stoffbahn durch ein oder mehrere ihr Abziehen von der Rolle bewirkende Scheibenpaare ohne Spannung in die Flüssigkeit eingeschoben wird und das die Stoffbahn aus der Tränkungsflüssigkeit ziehende Quetschwalzenpaar nur mit solcher Geschwindigkeit arbeitet, daß die Länge der in Tränkungsflüssigkeit eingedrehten Stoffbahn stets größer bleibt als der Achsenabstand zwischen Eindreh- und Ausdrehwalzen.

Kessel zum Kochen, Färben und Imprägnieren von Geweben in breitem Zustande unter Umwickeln des Gewebes im Kesselinnern von A. Leupold (D. R. P. Nr. 171 834) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Gewebewickel *g* (Fig. 40) an Hebeln *f* hängen und sich durch ihr Eigengewicht sowie das der Hebel dauernd gegen die in bekannter Weise vorgesehene feste Leitwalze *d* legen, über die das Gewebe in ebenfalls bekannter Weise beim wechselseitigen selbsttätigen Umwickeln von einer Wickelrolle zu anderen geführt wird.

Fig. 40.



Haspel für Maschinen zum Färben, Bleichen u. dgl. von Strähnen. Nach W. Reid (D. R. P. Nr. 168 784) werden die Strähne auf Haspeln behandelt, die

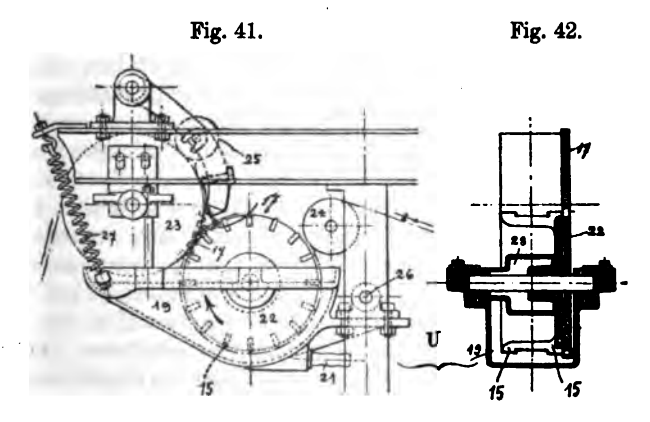
nacheinander in dem Flüssigkeitsbade vorwärts bewegt werden und den Garnsträhnen dabei gleichzeitig sowohl eine Drehbewegung als auch eine Ein- und Ausbewegung erteilen, indem nämlich die Garnsträhne bei der Vorwärtsbewegung der Haspel und während ihrer Drehung flach zusammengelegt und wieder gespreizt werden.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 172 180) besteht der Haspel aus einem drehbaren Hauptrahmen sowie zwei kleineren Rahmen, die so drehbar in dem Hauptrahmen angeordnet sind, daß die Garnsträhne bei Drehung dieser kleineren Rahmen ihre Umzugbewegung sowie ihre Ein- und Ausbewegung erhalten. Die Anordnung ist derart getroffen, daß die Spannung des Gespinstes auf den Haspeln bei jeder Lage der kleineren Rahmen dieselbe bleibt.

Vorrichtung zum Färben von Kettengarn in Strangform, unter Führung des Kettengarns durch die Färbeflüssigkeit in mehreren nebeneinander liegenden Läufen, von J. R. Greenwood (D. R. P. Nr. 174 975), ist dadurch gekennzeichnet, daß der Kettenstrang in jedem dieser Läufe in Schleifenform über mehrere, unterhalb des Flottenspiegels neben- und übereinander liegende Führungswalzen nach dem Quetschwalzenpaar geführt und alsdann unterhalb der unteren Führungswalzen zum Beginn eines daneben liegenden neuen Laufes zurückgeleitet wird.

Vorrichtung zum Färben von Kardenband von Di Mattei (D. R. P. Nr. 174 317) ist dadurch gekennzeichnet, daß das Hindurchführen des mittels Walze im vorgefeuchteten Zustande zugeführten Kardenbandes durch die Färbeflüssigkeit eine dem Kardenbande nur geringe Berührungsfläche darbietende Tauchtrommel bewirkt, von welcher das Kardenband von einer Rolle abgenommen wird, die ohne Pressung an der Trommel anliegt. — Nach Fig. 41 und 42 er-

Fig. 41. Fig. 42.



folgt die Zuleitung des Kardenbandes zur Tauchtrommel *22* durch eine volle Walze *24* von kleinerem Durchmesser, die oberhalb des durch Rohr *21* aus einem Behälter mit der Färbeflüssigkeit gespeisten Metall-

troges *19* angeordnet ist. Die mit *23* bezeichnete Abnehmwalze, welche gleichen Durchmesser mit der Tauchtrommel hat, ist so hoch gelagert, daß sie das Band kurz nach Austritt aus dem Bad abnimmt. Sie wird durch die Wirkung einer Feder *27* in Berührung mit der Tauchwalze gehalten, wodurch Beschädigung der Vorrichtung abgewendet wird, im Falle sich das Kardenband aufwickelt. Um nun die Berührung des der Tauchtrommel zugeführten Kardenbandes auf möglichst wenige Stellen, die auch an sich nur möglichst wenig Haftfläche bieten sollen, zu beschränken, ragen aus dem Trommelmantel an den beiden Stirnseiten kurze, im Querschnitt verjüngte Schienen *15* nach außen, die, an der Zuführwalze hinstreifend, das Kardenband erfassen, durch das Bad mitnehmen und der Abnahmewalze *23* zuführen, die, ohne Pressung an der Tauchtrommel anliegend, das nasse Kardenband mit einer Haftfläche, welche ein großes Vielfaches derjenigen der Tauchtrommel beträgt, ablöst und sicher gestützt nach außen führt. Die Walze *23* ist so hoch gelegt, daß sie eben nur in das Bad eintaucht. Sie hat gleichen Durchmesser mit der Tauchtrommel. — Anstatt der Schienentrommel *22* kann man auch eine gelochte oder breitgeriefte Trommel, eine Siebtrommel, Lattentrommel u. dgl. benutzen. Um losgelöste, im Bade schwimmende Fasern von der Tauchtrommelwelle abzuhalten, ist diese von einer Büchse *28* umschlossen. Abnahmewalze *23* und Tauchtrommel *22* stehen durch Zahngetriebe *17* miteinander in Verbindung.

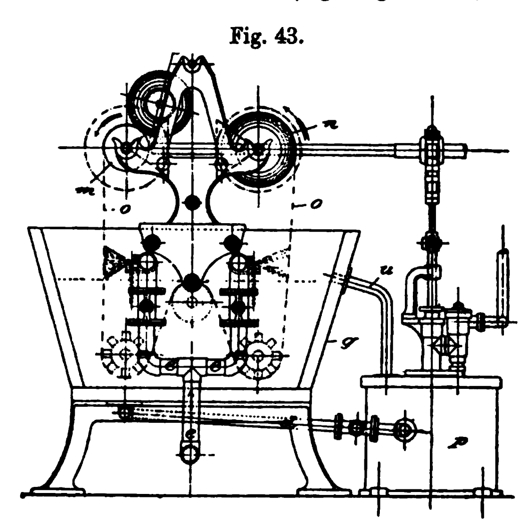
Vorrichtung zum Färben von Garnsträhnen aus Seide, Wolle, Baumwolle u. s. w. von W. H. Fletcher (D. R. P. Nr. 171 109) ist dadurch gekennzeichnet, daß die zu färbenden Strähne freihängend von Haspeln getragen werden.

Strähngarnfärbemaschine mit parallelen Ketten zum Tragen der Garnstöcke von E. Wansleben (D. R. P. Nr. 170 171) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Tragketten die Strähne nahezu wagrecht im Zickzack abwechselnd durch die Flotte und die Luft führen.

Breitfärbemaschine mit Geweberücklauf (Jigger) von J. R. Geissler (D. R. P. Nr. 173 876) ist dadurch gekennzeichnet, daß sie mit oberhalb der im Färbbottich angesetzten Flotte angeordneten, unter Luftdruck (Preßdruck) stehenden, die Flotte ansaugenden und zerstäubenden Düsen ausgestattet ist, mittels deren die Flotte auf das Gewebe, ehe es in diese läuft, bis zur Vollendung des Färbens kräftig bespritzt wird. Das von der Walze *m* (Fig. 43) sich abwickelnde und auf die Walze *n* sich aufwickelnde Gewebe wird, bevor es in die im Jiggerkasten *g* angesetzte Farbflotte läuft, durch oberhalb der Farbflotte angeordnete, unter Luftdruck stehende Düsen a, welche die Farbflotte unmittelbar aus dem Bottich saugen und fein zerstäuben, kräftig bespritzt, so daß die in bekannter Weise durch eine im Bottich vorgesehene Rohrschlange o. dgl. erhitzte Farbflotte kochend heiß das Gewebe durchdringen kann und eine Vorfärbung desselben stattfindet. Zweckmäßig findet auch nach dem Austritt des Gewebes aus der Farbflotte, also bevor dasselbe auf die Walze *n* sich aufwickelt, eine nochmalige Bespritzung

des Gewebes mittels gleichartiger, die Farbflotte zerstäubender Düsen *b* statt. — Die Zuführung der Luft zu den Düsen *a*, *b* erfolgt mittels der Rohrleitung *e*, welche die Luft nach den Rohren *f* gelangen läßt, an welchen die Saugröhrchen befestigt sind. Die Saugwirkung der Röhrchen ist durch kleine Hähne regelbar, die je nach Breite der Ware geöffnet oder geschlossen werden können. — Um eine den Färbevorgang begünstigende ständige Bewegung der Farbflotte während des Färbens herbeizuführen, kann eine Pumpe derart mit dem Jiggerkasten verbunden sein, daß die Farbflotte einen beständigen Kreislauf von dem Jiggerbottich nach dem Pumpenkasten und wieder zurück vollführt. Zu diesem Zwecke kann der Jiggerkasten *g* mit einer zweckmäßig durch einen Hahn o. dgl. absperrbaren Öffnung *c* versehen sein, durch welche die überlaufende Farbflotte mittels des Überlaufrohres *u* nach dem Pumpenkasten gelangt, aus dem sie durch das Rohr *d* hindurch wieder nach dem Jiggerkasten gepumpt wird. Durch eine mit Hahn o. dgl. versehene Öffnung *s* kann die Farbflotte abgelassen werden.

Fig. 43.



Breitfärbemaschine mit Geweberücklauf (Jigger), bei welcher das zwischen den Wickeltrommeln hin- und herlaufende Gewebe über Leitrollen geführt wird, von J. Cadgène (D. R. P. Nr. 170 062).

Zerstäubervorrichtung mit Bürstenwalze für Flüssigkeiten von P. Klaebe (D. R. P. Nr. 172 566) ist dadurch gekennzeichnet, daß das mit der Bürstenwalze zusammenarbeitende Abspritzorgan oder Bürstenwalze an einem um die Achse der Hauptbürstenwalze drehbaren und in der jeweiligen Winkelstellung feststellbaren Schwingrahmen gelagert ist.

Maschine zum mustergemäßen Färben von Gewebe, Papier u. dgl. mittels Schablonen und Zerstäuber von H. C. J. Deeks (D. R. P. Nr. 169 783).

Vorrichtung zum Mustern von Gewebe-, Papierbahnen u. dgl. mittels zerstäubter Farben von C. L. Burdick (D. R. P. Nr. 174 976) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Zerstäuber für die Farben gruppenweise und nach jeder Richtung hin einstellbar so angeordnet sind, daß die Farben der Zerstäuber einer Gruppe entweder

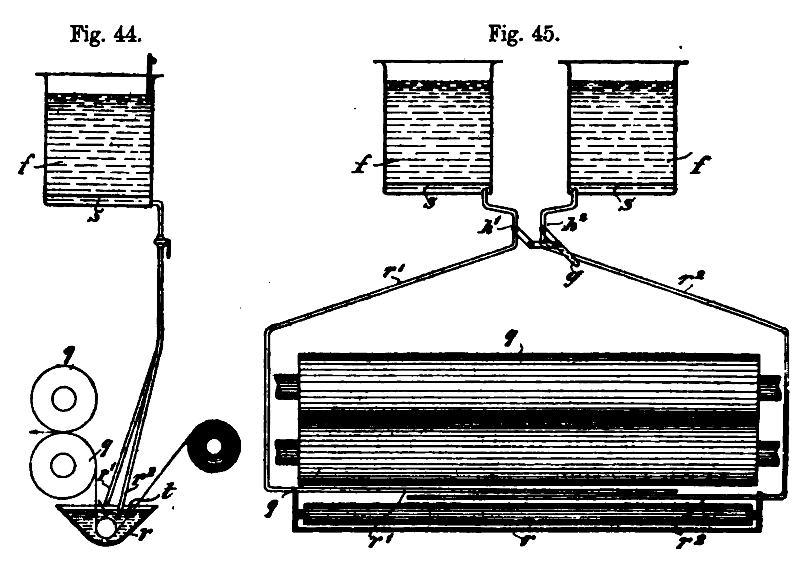
nebeneinander oder gleichzeitig auf ein und dieselbe Stelle der an den Zerstäubern vorbeibewegten Arbeitsbahn aufgebracht werden können.

Maschine zum Mustern von Stoffbahnen mittels Zerstäuber von G. W. Mascord (D. R. P. Nr. 170 170) ist dadurch gekennzeichnet, daß jeder Zerstäuber von einem gegen die Stoffbahn gerichteten trichterförmigen Mundstück umgeben ist, welches je nach der Art der gewünschten Streifenmuster abwechselnd geöffnet und geschlossen oder zusammen mit seinem Zerstäuber in bekannter Weise zwecks Herstellung von wellenförmig verlaufenden Streifen quer zur Bewegungsrichtung der Stoffbahn hin- und herbewegt wird.

Vorrichtung zum Färben von Stoffbahnen, Garnkettenbahnen u. s. w. durch Aufschleudern von Farben mittels einer umlaufenden Walzenbürste der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 165 553) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Bürste durch geteilte Farbenauftragsvorrichtungen in ihrer Längsrichtung mit Farbstofflösungen verschiedener Zusammensetzung versehen wird zwecks Erzielung von Schattenfärbungen u. dgl.

Verfahren zur Herstellung von Färbungen in ineinander übergehenden Farben auf Stoffen, Kettengarn und Papier in Bahnform der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 174 376). Durch einen Farbtrog, welchem die zur Verwendung gelangenden Grundfarben einander teilweise übergreifend und ineinander übergehend zugeführt werden, geht der Stoff ununterbrochen hindurch und wird dann zwischen den Quetschwalzen q (Fig. 44 u. 45)

Fig. 44. Fig. 45.



der Paddingmaschine wie gewöhnlich ausgequetscht und getrocknet oder gedämpft oder fixiert, je nachdem es die verwendeten Farbstoffe

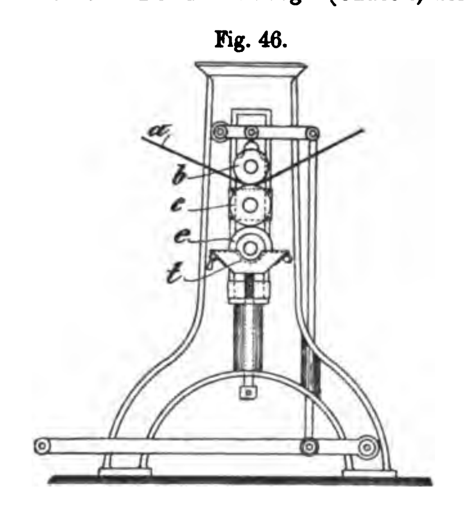
erfordern. Die Beschickung des Farbtrogs mit der Färbeflotte erfolgt bei Abschattierungen in nur einer Farbe, z. B. von Dunkel- in Hellblau, oder beim Übergang von zwei Farben ineinander aus zwei perforierten Rohren r_1, r_2, deren Bohrungen eng aneinander stehen und nach der einen Seite zu verjüngt sind. Diese beiden Rohre werden so über dem Farbtroge angebracht, daß etwa $^3/_4$ der Rohrlänge nebeneinander zu stehen kommen und die Mischung der Flotten bewirken, während das erste Viertel mit den größeren Löchern die endständigen Farben ergibt. Wird z. B. ein Ineinandergehen von Rot in Grün gewünscht, so läßt man durch das eine Rohr die rote und durch das andere Rohr die grüne Färbeflotte gleichzeitig und gleichschnell in den Farbtrog einlaufen. An den Seiten bleibt dann nur die reine Farbe im Farbtroge, während nach der Mitte zu die Mischung der beiden Farben entsteht, so daß der Stoff eine Färbung von Rot über Violett, Blau, Blaugrün nach Grün erhält. — Die Menge des Zuflusses muß so eingestellt werden, daß der verhältnismäßig kleine Farbtrog immer bis zu einer gewissen Höhe gefüllt ist und nur so viel Farbflüssigkeit zuläuft, als der durchlaufende Stoff aufnimmt. Außerdem sollen die beiden sich ergänzenden Rohre solche Bohrungen als Austrittsöffnungen für die Färbeflüssigkeit aufweisen, daß die Summe der Querschnitte je zweier sich gegenüberstehender Löcher der Rohre ebenso groß ist, als der Querschnitt jeder Bohrung in den freistehenden Rohranfängen beträgt, d. h. der Zufluß der Farbflüssigkeit soll über die ganze Länge des Farbtrogs ganz gleichmäßig erfolgen, damit die Flüssigkeit im Farbtroge sich nur in der Richtung des durchlaufenden Stoffs bewegt, also keine seitliche Bewegung der Färbeflotte erfolgt. — Je näher die Löcher nebeneinander stehen, desto besser und gleichmäßiger werden die Schattierungen ausfallen. Da aber ganz feine Öffnungen für die Färbeflotte sich leicht verstopfen würden, wählt man in der Praxis den Durchmesser dieser Bohrungen etwas größer und läßt die Bohrungen nicht zu nahe aneinander stehen. Alsdann befördert man die Mischung entweder durch Zusammenfließenlassen über eine schiefe Ebene oder durch eine über dem Farbtroge angebrachte lange, sich seitlich hin- und herbewegende trichterförmige Vorrichtung *t*. — Um ein gleichmäßiges Auslaufen der Färbeflotte zu ermöglichen, kann man die beiden Hähne h_1, h_2, welche in den Rohrsträngen von den Flottenvorratsbehältern *f* nach den Verteilungsrohren für die Flüssigkeit angeordnet sind, so miteinander verbinden, daß beide Hähne mit nur einem Griff *g* geöffnet und geschlossen werden können. Dadurch läßt sich auch der Zulauf genau regeln, wenn man dünnere oder dickere Stoffe zu färben hat. Zur Sicherung dafür, daß keine ungelösten Farbstoffteilchen in die Rohrleitung gelangen, kann man in die beiden großen Färbe- oder Beizenflottenbehälter *f* feine Siebe *s* einsetzen. Je nach der Art der zu färbenden Fasern kann man die Flotten kalt oder heiß zur Anwendung bringen.

Verfahren zum Färben von Papier- und Gewebebahnen in wolken- oder holzmaserartiger Musterung unter Benutzung

fließenden Wassers, durch welches die Stoffbahn hindurchgeführt wird, als Zubringers für das Musterungsmittel, derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 174 925), ist dadurch gekennzeichnet, daß wässerige Farbstoff- oder Beizelösungen aus feststehenden oder beweglichen Behältern in das fließende Wasser geträufelt oder gespritzt werden, in dem sie die Stoffbahn treffen, ehe sie sich in dem Wasser gleichmäßig verteilen konnten, worauf die Stofffärbung, wenn erforderlich, fixiert oder der mit Beizelösung behandelte Stoff ausgefärbt wird.

Verfahren zur Herstellung von Schatten- und Regenbogenfärbungen auf Stoff-, Ketten- und Papierbahnen der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 177 276) ist dadurch gekennzeichnet, daß die gewünschten Farben nebeneinander auf einer mit saugfähigem Stoff überzogenen Fläche gesammelt und von dieser auf das Arbeitsgut durch Druck übertragen werden. Der Farbentrog *t* (Chassis) der Vorrichtung (Fig. 46) ist in bekannter Weise durch dünne, gut abschließende Zwischenwände in eine Reihe (z. B. bei 100 cm Arbeitsbreite in 20) einzelner gleichgroßer Abteilungen zerlegt, die zur Aufnahme der verschieden starken Farbstoff- bez. Beizenlösungen dienen. In diesem abgeteilten Farbtroge läuft in bekannter Weise eine ebenfalls abgeteilte Walze *e*, die so viel schmale Unterbrechungen aufweist, als der Farbtrog Scheidewände hat. Sie zerfällt also in eine Reihe von auf einer gemeinsamen Achse aufsitzenden Einzelwalzen *e*, deren Zahl und Breite den Abteilungen im Farbtroge *t* entspricht. Sie sind mit einem saugfähigen Material, z. B. Filz oder Biber, überzogen, oder sie bestehen aus Metall oder Gummi und sind dann mit Picots, Riefen oder Rillen versehen. Sie nehmen die Farbflüssigkeiten aus dem Chassis auf. Über ihnen ist die das Neue der vorliegenden Vorrichtung ausmachende, mit einer saugfähigen elastischen Umwickelung (Bombage) versehene Übertragswalze *c* angebracht, gegen die die abgeteilte Walze *e* leicht angedrückt wird, wodurch sie beim Umlauf der Übertragswalze *c* mitgenommen wird und diese mit den ineinander verlaufenden Farbstofflösungen versieht. Über dieser durchgehenden Übertragswalze ist eine gewöhnliche Druckwalze *b* angebracht. Der zu färbende Stoff *a* geht breit und glatt mit Hilfe einer entsprechend angebrachten Antriebsvorrichtung zwischen der durchgehenden bombierten Übertragwalze *c* und der Druckwalze *b* durch, belädt sich dabei

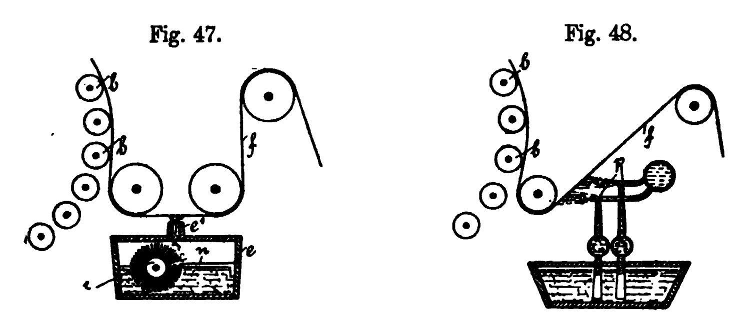
Fig. 46.



gleichmäßig mit der verlaufenden Farbstoff- oder Beizenlösung, deren Ueberschuß abgepreßt und wieder an die Übertragwalze *c* abgegeben wird. Durch die Regelung des Drucks zwischen der abgeteilten und der bombierten Mittelwalze einerseits und der Mittelwalze der Ware und der Druckwalze andererseits wird die Farbenzufuhr der Beschaffenheit der zu färbenden Ware angepaßt. — Das Verfahren soll auch die schwersten Gewebe durch und durch färben und ihnen das Aussehen geben, als wären sie auf der Kufe oder dem Jigger gefärbt worden. Je größer die Anzahl, also je schmäler die Breite der Abteilungen im Farbtrog gewählt wird, um so zarter lassen sich die Farbübergänge herstellen bez. um so öfter lassen sie sich wiederholen. Außerdem lassen sich die Effekte noch dadurch mannigfaltiger gestalten, daß man einzelne Abteilungen mit Wasser füllt. — Die aufgetragenen Farbstoffe werden in üblicher Weise durch Trocknen, Verhängen oder Dämpfen oder durch andere übliche Nachbehandlungen fixiert; die auf diesem Wege in abschattierter Stärke gebeizten Stoffe werden durch Ausfärben in geeigneten Beizenfarbstoffen in Schattierungen oder Übergängen ausgefärbt.

Verfahren zum Färben von Gewebestücken, Bettüberzügen, Decken u. dgl. in schattenartig verlaufenden oder ineinander übergehenden Farbstreifen unter Änderung der Eintauchtiefe der Gewebestücke und der Zusammensetzung der Farbflotte von H. Pépin (D. R. P. Nr. 173 160) ist dadurch gekennzeichnet, daß das in Hängefalten gebrachte Gewebestück mit den unteren Teilen der Hängefalten in das Farbbad eingetaucht und dann das Gewebe auf kurze Strecken hin- und hergezogen wird, während gleichzeitig die Farbflotte durch Zufluß von Wasser eine zunehmende Verdünnung erfährt.

Verfahren zur Erzielung von melangeartigen Farbenwirkungen auf Geweben durch Aufbringen von Farben oder Beizen auf die Oberfläche von K. Kübler (D. R. P. Nr. 167 632 u. 172 036) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Farbe oder Beize mittels eines oder mehrerer Spritz-, Spreng- oder Zerstäubungsorgane auf den durch Rauhen gewonnenen Faserflaum aufgetragen und dann mittels Rauhorgane verstrichen wird. — Nach Fig. 47 enthält ein Farbtrog *e* eine drehbare Bürste *r*, neben welcher ein Abstreicher *n* so angeordnet ist, daß an ihm die Borsten der sich drehenden Bürste entlang streifen



und dabei Farbe oder Beize etwa durch eine Düse s^1 des Troges gegen den Faserflaum des Gewebes *f* spritzen, sprengen oder stäuben. Das Gewebe wird den Rauhorganen *b* zugeführt, die die Farbe oder Beize im Flaum verstreichen. — Gemäß Fig. 48 besteht die Vorrichtung zum Übertragen der Farbe oder Beize auf den Flaum aus einem Dampf- oder Preßluftzerstäuber *p*, welcher die Farbe oder Beize zunächst auf den Flaum aufträgt. In diesem kann sie wiederum durch Rauhorgane *b* verstrichen werden. — Anstatt nur ein Spritz- oder Zerstäubungsorgan zu verwenden, können auch gleichzeitig mehrere solcher Organe benutzt werden.

Vorrichtung zum Mustern von Gewebe-, Papierbahnen u. dgl. mittels zerstäubter Farben von C. L. Burdick (D. R. P. Nr. 174 976) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Zerstäuber für die Farben gruppenweise und nach jeder Richtung hin einstellbar so angeordnet sind, daß die Farben der Zerstäuber einer Gruppe entweder nebeneinander oder gleichzeitig auf ein und dieselbe Stelle der an den Zerstäubern vorbeibewegten Arbeitsbahn aufgebracht werden können.

Verfahren zum Schattenfärben von Geweben und Kettengarn in einer oder mehreren Farben, die über ganze Breite der Warenbahn oder nur über einen Teil davon verlaufen, unter Änderung der Eintauchtiefe des Arbeitsgutes in die Färbeflüssigkeit, von Hannart Frères (D. R. P. Nr. 174 375), ist dadurch gekennzeichnet, daß das Arbeitsgut in seiner ganzen Breite geneigt zum Flottenspiegel laufend durch die Flotte hindurch geführt wird, so daß fortschreitend zunehmende Breiten des Arbeitsgutes Farbstofflösung aufnehmen.

Vorrichtung zum mehrfarbigen Bedrucken von Garnketten, bei welchen die Kettfäden in einer der Webkette entsprechenden Lage nebeneinander angeordnet sind, unter Benutzung von quer zur Garnlänge liegenden Farbtrögen mit durch eine Jacquardvorrichtung steuerbaren Druckorganen, von G. Morton (D. R. P. Nr. 170 717), ist dadurch gekennzeichnet, daß jeder Farbtrog mit mehreren einzeln beweglichen, durch die Jacquardvorrichtung einstellbaren Druckstempeln ausgestattet ist, zu dem Zwecke, jeden quer über die Kettfäden laufenden Farbstreifen aus beliebig vielen Einzelfarben zusammensetzen zu können.

Verfahren zum Dämpfen bedruckter Gewebe von J. Beha (D. R. P. Nr. 175 578) ist dadurch gekennzeichnet, daß das Gewebe vor seinem Eintritt in den Dämpfkasten durch einen endlosen, nicht mit in den Dämpfkasten einlaufenden Mitläufer angefeuchtet wird.

Verfahren zur Herstellung von einfarbigem Linoleum von A. Sommer (D. R. P. Nr. 167 101) ist dadurch gekennzeichnet, daß zwecks Verwendbarkeit des Linoleums zu Wandtafeln der üblichen Linoleummasse während des Mischens Glasmehl, Bimssteinmehl und die Bestandteile des Wandtafellacks in entsprechenden Mengen zugesetzt werden und die Linoleummasse sodann in der üblichen Weise durch Auswalzen, Pressen und Trocknen gebrauchsfähig gemacht wird.

Verfahren zur Herstellung eines linoleumähnlichen Materials von E. V. Clausen (D. R. P. Nr. 175 414) ist dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel für die Füllstoffe ein Gemisch von Alkalialbuminat und Alkalicaseinat verwendet wird.

Wand- und Deckenbelag aus Linoleum o. dgl. von L. Zeyen (D. R. P. Nr. 172 372) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Deckmasse durchgemustert und gleichzeitig mit Prägungen versehen ist.

Aus Linoleum o. dgl. Masse und einem Gewebe bestehender, gemusterter Belag für Fußböden, Wände, Decken u. dgl. von L. W. Seeser (D. R. P. Nr. 168 971) ist dadurch gekennzeichnet, daß ein gemustertes, weitmaschiges Gewebe in Linoleum o. dgl. Masse so eingebettet ist, daß die Bildseite des Gewebes als Schauseite des Belags verwendbar ist.

Verfahren zum Hinterlegen von Linoleumdeckmasse o. dgl. mit einer Gewebebahn von L. W. Seeser (D. R. P. Nr. 169 371) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Linoleumdeckmasse o. dgl. an Stelle der an derselben verbleibenden Gewebebahn mit unverwebten Fäden hinterlegt wird.

Maschine zum Bemalen oder Färben von Lincrusta und ähnlichen erhaben gemusterten Stoffbahnen von F. Walton (D. R. P. Nr. 171 783) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Stoffbahn über eine Trommel geführt, hierbei zunächst mittels eines Farbwerks auf der ganzen Oberfläche eingefärbt und dann von einer oder mehreren gegen die laufende Stoffbahn gepreßten Walzen stellenweise wieder von Farbe durch Abheben befreit wird.

Maschine zur Herstellung von Linoleumdeckmassestücken, die zu Nachahmungen von Holzwerk, Marmor u. dgl. aus Linoleum dienen sollen, von F. Walton (D. R. P. Nr. 172 723).

Verfahren zur Herstellung von durchgehend gemustertem Linoleum o. dgl. der Bremer Linoleumwerke Delmenhorst (D. R. P. Nr. 171 111).

Vorrichtung zum Waschen, Reinigen, Färben u. s. w. von Federn und ähnlichem Arbeitsgut, bei welchem dieses in trommelartigen, in einem geschlossenen Flüssigkeitsbottich umlaufenden Arbeitsgutbehältern mit durchbrochenen Wandungen untergebracht wird, von J. Brossard (D. R. P. Nr. 173 824), ist dadurch gekennzeichnet, daß eine Gruppe der Arbeitsgutbehälter um einen Behälter peripher angeordnet ist, und sie entweder alle oder zum Teil in lösbarer Verbindung mit den Seitenwandungen des mittleren Behälters gebracht sind.

Imprägniervorrichtung mit Quetschwalzen von K. Seemann (D. R. P. Nr. 175 572) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Druckwalze gegen die Unterwalze durch ein Gestänge angepreßt wird, dessen Lage in der jeweiligen Druckstellung durch eine mit Skala ausgestattete Sperrvorrichtung gesichert wird, die nach dem Aufheben des Druckes eine genaue Wiederherstellung des Preßdrucks ermöglicht.

Vorrichtung zum Appretieren, Schlichten u. s. w. von Geweben und Garnen von R. Bernheim (D. R. P. Nr. 178120) ist gekennzeichnet durch eine an sich bekannte hohle, durchlochte und mit Stoff überzogene drehbare Walze, aus deren Innern die Tränkflüssigkeit nur an den der Berührungsstelle zwischen Walze und Gewebe abgekehrten Teilen des Walzenumfanges auszutreten vermag, um dem Arbeitsgut die Tränkflüssigkeit erst nach Verteilung über den Walzenbezug zuzuführen.

Vorrichtung zum Schlichten und Trocknen von Kreuzspulen von W. Möller-Holtkamp (D. R. P. Nr. 175571) ist dadurch gekennzeichnet, daß einerseits der Arbeitskessel, welcher in bekannter Weise die auf gelochten Hülsen eines nach dem Flüssigkeitsbottich führenden Trägers sitzenden Spulen aufnimmt, durch absperrbare Leitungen mit jedem der drei Kessel in Verbindung gebracht ist.

Verfahren zur Herstellung von wasserdichten Stoffen u. dgl. von P. C. Douglas (D. R. P. Nr. 166596), darin bestehend, daß man die Stoffe mit einem Teig bestreicht oder durchtränkt, der das Mehl der Kerne des Johannisbrotbaumes und nitrierte Baumwolle in entsprechenden Lösungsmitteln (Äther, Spiritus, Alkohol) enthält (mit oder ohne Zusatz von Öl oder Farbstoffen) und hierauf trocknet.

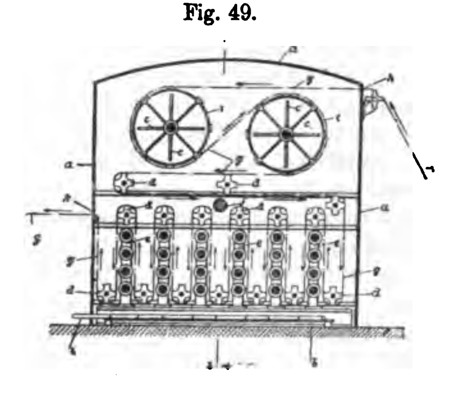
Kettengarnschlichtmaschine mit Windflügelhaspeln und Heizkörpern im Trockenraume von P. Anlauft (D. R. P. Nr. 175457) ist dadurch gekennzeichnet, daß die vom Schlichtetroge kommende Kette zwischen den vorderen Windflügelhaspeln und zwischen den Heizkörpern hindurch freischwebend nach einer Führungswalze geleitet wird, also so, daß sie auf diesem Wege mit Leitwalzen o. dgl. nicht in Berührung kommt.

Lagerung für den im Inneren mit einem Windflügel versehenen Trockenhaspel von Kettengarn-Schlichtmaschinen von Gebr. Sucker (D. R. P. Nr. 173877) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Trockenhaspel beiderseits mit seiner Nabe auf der Lagerhülse des Ringschmierlagers für den Windflügel läuft, zu dem Zweck, von einer einzigen Stelle aus beide Lager schmieren zu können.

Trockenvorrichtung für Kettenschlichtmaschinen mit einem mit Windflügelhaspeln und darunter liegenden Heizkörpern ausgestatteten Trockenraum, in welchem die Webkette zum Zwecke ihrer Vortrocknung zuerst um die Windflügelhaspel herum und dann zum Zwecke ihrer Nachtrocknung an den Heizkörpern entlang geführt wird. Nach H. Häberer (D. R. P. Nr. 179511) geschieht das Trocknen der Webkette dadurch, daß in einem einzigen Gehäuse *a* (Fig. 49) ohne jede Zwischenwand die Kette *g*, um ein Zusammenbacken zu verhindern, durch eine beliebige Anzahl Luftbeweger *c* ohne direkte Beheizung vorgetrocknet und dann über mehrere, nicht durch Wände getrennte, durch die Kette gebildete Heizkanäle mit lotrecht angeordneten Heizelementen derart geleitet wird, daß zwischen diesen ganz ausgeprägt

freie Kanäle *e* entstehen, die ein ungehindertes Entweichen der mit Feuchtigkeit gesättigten Luft gestatten. Das Entweichen der feuchten Luft wird dadurch beschleunigt, daß diese aus den freien Kanälen durch seitlich angebrachte Ventilatoren abgesogen wird. Das Anbringen der Ventilatoren seitlich verhindert zugleich, daß die nasse Luft die oberen Lagen durchstreicht.

Fig. 49.



Strähngarn-Streck- und Trockenmaschine mit um eine sich drehende, wagrechte Achse parallel und konzentrisch angeordneten und während ihres Umlaufs schrittweise geschalteten Tragwalzen für die Garnsträhne von E. Schmitz (D. R. P. Nr. 174596) ist dadurch gekennzeichnet, daß in die freien Schleifenenden der Garnsträhne eingelegte Belastungsstäbe die Garnsträhne während des Umlaufs der Garntragwalzen durch ihre Fliehkraftwirkung strecken.

Etagen-Spann- und Trockenmaschine für Gewebe mit Scheidewänden zwischen den Gewebeläufen und Einzeltrockenluftströmen von F. Gebauer (D. R. P. Nr. 166030) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Scheidewände nur zwischen den die Strichseite einander zukehrenden Gewebeläufen angeordnet sind, die Trockenströme zwischen die die Rückseite einander zukehrenden Gewebeläufe eingeführt, von hier durch seitliche Kanäle über die Strichseite der Gewebeläufe und dann an den Stirnseiten der Maschine nach außen geführt werden.

Saugdüse für Gewebesaugtrockner von M. Kemmerich (D. R. P. Nr. 171899).

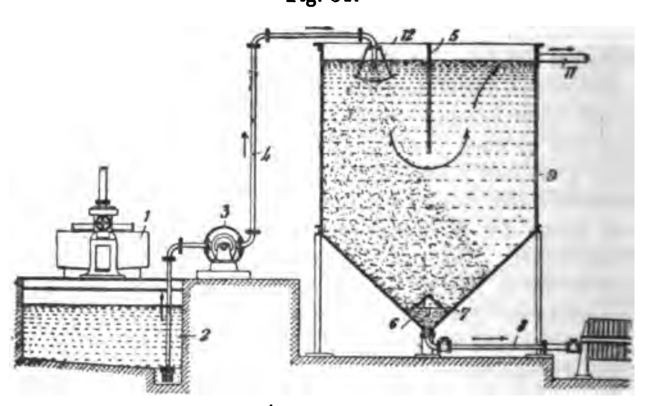
Vorrichtung zum Hindurchführen von Textilmaterialien u. s. w. durch Trockenkammern von B. Cohnen (D. R. P. Nr. 172722) ist gekennzeichnet durch in versetzten wagrechten Reihen übereinander angeordnete, das Trockengut tragende Walzen, die sich in jeder Reihe im selben Sinne, in den aufeinanderfolgenden Reihen dagegen im entgegengesetzten Sinne drehen.

Lufttrockenmaschine für Webketten mit Windflügelhaspeln in nebeneinanderstehenden Trockenkammern von P. Fritsche (D. R. P. Nr. 173275) ist dadurch gekennzeichnet, daß die die Trockenkammern nacheinander durchlaufende Kette S-förmig um die in den Trockenkammern befindlichen Windflügelhaspel herum und in Fangschleifenform in den zwischen den Windflügeltrommeln und den abschließenden Seitenwänden liegenden Räumen geführt wird.

Verfahren zum Trocknen und Carbonisieren von Geweben in Kettenspannmaschinen von G. Peronne (D. R. P. Nr. 172101) ist

Verfahren zur Wiedergewinnung der in den Abwässern von Seidenfärbereien enthaltenen Zinnverbindungen von R. Schmitz (D. R. P. Nr. 169 193) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Abwässer mit sehr viel Wasser vermischt und in lebhafte Bewegung versetzt werden, worauf die Flüssigkeit zwecks mechanischer Trennung der ausgeschiedenen Zinnverbindungen vom Wasser in ein Ablagerungsgefäß bekannter Art mit vertikaler Scheidewand und konischem Boden derart geleitet wird, daß sie durch ein durchlochtes Gefäß unterhalb des Oberspiegels des Ablagerungsgefäßes in ruhigem, nicht aufwirbelndem und gleichmäßigem Strome in dasselbe eintritt. — Unterhalb der Maschine *1* (Fig. 51), in welcher die Seide nach Behandlung mit einer Zinnverbindung gewaschen wird, befindet

Fig. 51.



sich eine Grube *2*, welche zur Aufnahme des die Zinnverbindungen enthaltenden Waschwassers, dem weitere Mengen Wasser zugesetzt sind. bestimmt ist. Das mit viel Wasser versetzte Abwasser wird aus der Sammelgrube *2* mittels der Pumpe *3* unter heftiger Durcheinanderwirbelung durch Leitung *4* in das Gefäß *12* befördert. Hier erhält das Abwasser infolge der besonderen Konstruktion des Gefäßes *12* eine an jedem Punkte des Strahles gleich große Geschwindigkeit, so daß es ganz gleichmäßig und wirbelfrei in die eine Abteilung des Gefäßes *9* gelangt. Hier vollzieht sich die mechanische Trennung von Wasser und Metallverbindung, indem infolge des gleichmäßigen und wirbelfreien Sichsenkens die Zinnverbindungen, da die leichten Teilchen der Zinnverbindungen bis tief unter den Wasserspiegel gebracht werden, auf den konischen Boden sich ablagern und denselben herunter zum Abführrohr *8* rutschen, durch welches sie infolge des Wasserdruckes im Gefäß *9* den Filtern zugeführt und in dieselben eingepreßt werden. Der über der Ausflußstelle des Gefäßes *9* angeordnete Hut *6* hat nur in bekannter Weise den Zweck, eine Saugwirkung des Wassers und damit ein Aufwirbeln zu verhindern. Das von den Zinnverbindungen befreite

Waschwasser steigt in der zweiten der durch die Scheidewand *5* gebildeten Abteilungen nach oben und wird durch die Ablaufleitung *11* abgeführt.

Patentierte Verfahren. Verfahren zum Bleichen von Textilfasern, Gespinsten und Geweben, unter Benutzung von gasförmigem Chlor oder anderen gasförmigen bez. in Gasform gebrachten Bleichmitteln, von H. Zeitschner (D. R. P. Nr. 176 089), ist dadurch gekennzeichnet, daß das Bleichgut durch Zuführung von Wasserdampf etwas angefeuchtet, darauf mit gasförmigen Bleichmitteln behandelt und nach vollendeter Bleichung einer Lüftung und Nachbehandlung mit Wasserstoffgas in Verbindung mit feuchter Luft oder Wasserdampf unterzogen wird. — Zur Ausführung des Verfahrens bringt man das Bleichgut in einen luftdicht schließenden Kasten, durch den man zuerst kurze Zeit Chlorgas mit Wasserdampf gemischt und dann Chlorgas allein leitet. Dieses durchdringt das Bleichgut und verursacht dessen Bleichung. Ist dieses geschehen, so wird das überflüssige Chlorgas entfernt und gelüftet, worauf durch den wieder geschlossenen Kasten Wasserstoffgas bez. ein chlorabsorbierendes Gas geleitet wird, unter gleichzeitiger Zuführung von feuchter Luft. — Bei dieser Behandlungsweise findet also nur eine schwache Anfeuchtung des Bleichgutes durch Wasserdampf statt, wobei sich ergeben hat, daß das Bleichgut gerade so gut in gering angefeuchtetem Zustande als in nassem Zustande den Wirkungen der Chlorgase zugänglich ist. Die Bleichwirkung ist ermöglicht, bei Wegfall aller schädlichen Wirkungen der Naßbleiche, was besonders wertvoll bei Garnen auf Spulen, auf Kötzern oder auf Cops mit Papphülsen ist. Dies trockene Bleichverfahren soll nicht den Zweck verfolgen, die durch das Naßbleichverfahren erzielte intensivere Bleiche zu erzielen, wie solche für Strickgarne, Häkelgarne u. s. w. verlangt wird. Es soll vielmehr die gewöhnliche Bleiche für pflanzliche Fasern ersetzen, wie solche hauptsächlich für die Herstellung von Massenartikeln der Baumwollindustrie von Wert ist. — Die Behandlung der zum Bleichen bestimmten Rohgewebe ist die gleiche wie die der Gespinste, nur sind größere Bleichkästen erforderlich. Dieses Verfahren macht auch das Bäuchen aller pflanzlichen Fasern überflüssig, welche zum Färben bestimmt sind.

Verfahren zum Bleichen pflanzlicher Faserstoffe in jedem Stadium der Verarbeitung von F. Pick und F. Erban (D. R. P. Nr. 176 609) ist dadurch gekennzeichnet, daß man dieselben mit Gemischen von Alkalihypochloriten (bez. neben freien Alkalien oder alkalisch reagierenden Salzen) und das Capillarisationsvermögen erhöhenden Zusätzen von Türkischrotölen oder Ricinusölseifen bei gewöhnlicher Temperatur behandelt. — Durch Zusatz von 2- bis 2,5proz. Türkischrotöl oder Ricinusseife zu Alkali-Hypochloritlösungen erhaltene Bleichbäder zeigen sowohl in der Leichtigkeit und Schnelligkeit des Netzens, Capillarisierens und Diffundierens als auch in der Intensität der Bleichwirkung auf inkrustierende Substanzen, Holz und Schalenteile bei der

rohen Pflanzenfaser Vorteile gegenüber solchen Lösungen, die unter Zusatz gleicher Mengen von Seifen anderer Fettsäuren, z. B. Elain-Marseiller, Kern- und Schmierseifen hergestellt sind. — Es werden z. B. 100 k trockene Rohbaumwolle, z. B. als Cops, mit 5 hl einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron mit 0,3proz. wirksamen Chlor unter Zusatz von 10 *l* Türkischrotöl von 75 bis 80 Proz. (oder Ricinusölseife) imprägniert und nach 2 bis 3 Stunden ausgewaschen.

Verfahren zur Darstellung von konzentrierten Indigweißalkalilösungen aus verdünnten Indigoküpen der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 166835) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die salzhaltigen Küpen unmittelbar oder die salzfreien Küpen nach Zusatz wasserlöslicher Salze mit Äther behandelt, die entstandenen Schichten trennt und die abgeschiedene ätherhaltige Indigweißalkalilösung vom Äther befreit. — Eine etwa 6,6 Proz. Indigo enthaltende Küpe, hergestellt aus 4,5 k Indigoteig 20proz., 1,4 k Natronlauge 40° Bé. und 8 *l* konzentrierter Hydrosulfitlösung, wird mit 1 *l* Äther kräftig durchgeschüttelt. Schon nach ganz kurzer Zeit bildet sich eine gelbliche Emulsion, welche sich beim Absitzen rasch in drei Schichten trennt. Diese bestehen bei Anwendung von 1 *l* Äther aus etwa 10,5 *l* Unterlauge von 1,3 Proz. Indigogehalt mit etwa 100 cc Äther, etwa 3,3 *l* salzfreier Schicht von 23 Proz. Indigogehalt, welche etwa 600 cc Äther gelöst enthält, und etwa 300 cc überschüssigem Äther. Die Mittelschicht wird von den beiden anderen Schichten getrennt und der Äther daraus abdestilliert. Die verbleibende klare konzentrierte Küpe entspricht ohne weiteres allen Anforderungen der Indigofärberei. — Durch Behandeln der ätherhaltigen Mittelschicht mit Kochsalz oder anderen Salzen findet erneute Trennung in eine salzhaltige Unterlauge und eine ätherhaltige, etwa 40proz. Indigoweißalkalilösung statt, welche nach dem Abdestillieren des Äthers großkristallinisch erstarrt. — Statt mit überschüssigem Äther auszuschütteln, genügt es, die Stammküpe mit 2 Mol. Äther auf 1 Mol. Indigo zu behandeln, also im vorstehenden Beispiel etwa 700 cc Äther zu verwenden. Der Äther wird dann vollständig aufgenommen, und es bilden sich nur zwei Schichten, eine Unterlauge und eine die Hauptmenge Indigweiß enthaltende Überschicht, aus welch letzterer die salzfreie Indigweißalkalilösung in der angegebenen Weise isoliert wird. Weniger Äther führt eine unvollkommene Trennung herbei und läßt in der Unterlauge mehr Indigo zurück. Die Trennung der Indigweißschicht von der Mutterlauge ist nicht an die im Beispiel angegebene Indigokonzentration der ursprünglichen Küpe gebunden. Dagegen ist der Grad der Alkalität der letzteren insofern von Bedeutung, als bei Verwendung einer Küpe mit viel überschüssigem Alkali eine größere Menge des Indigweiß in die Unterlauge geht. — Oder in 5 *l* einer reinen alkalischen Indigweißnatronlösung von etwa 5 Proz. Indigogehalt werden 0,4 k neutrales Natriumsulfit ($Na_2SO_3 + 7\,aq$) gelöst und die klare Lösung mit Äther geschüttelt. Die Abscheidung von etwa 1,1 *l* konzentrierter Küpe

findet sofort statt. — An Stelle einer mit reinem Indigweiß hergestellten Lösung kann auch eine abgezogene klare Küpe technisch üblicher Darstellungsart, z. B. eine Zinknatronküpe, verwendet werden, und statt des neutralen Sulfits ein anderes lösliches Salz, z. B. Kochsalz, Natriumsulfat u. s. w., wobei die zur Erzielung der größten Ausbeute an konzentrierter Küpe notwendige Menge desselben sich nach seiner Löslichkeit richtet.

Verfahren zur Herstellung einer dauernd haltbaren, ohne weitere Zusätze direkt zur Führung der Gärungsküpen verwendbaren Indigopaste der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 168 395) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Indigo mit den gebräuchlichen Küpengärungsmitteln und alkalisch wirkenden Substanzen, wie Alkalien und Erdalkalien, anteigt. — 200 Teile Indigo rein in Pulver (bez. 444 Teile eines Indigopreßkuchens von 45 Proz.) werden mit 100 Teilen Kleie, 100 Teilen Weizenmehl, 50 Teilen Sirup und 10 Teilen Ätzkalk auf geeignete Weise innig gemischt und mit 540 (bez. 296) Teilen Wasser zu einer gleichmäßigen Paste angerührt. — Bei Abänderung der gewählten Mengenverhältnisse der Gärungsmittel oder bei Verwendung anderer Gärungsmittel wird auch die Anwendung entsprechend anderer Mengen an Alkalien, Erdalkalien o. dgl. notwendig.

Verfahren zur Darstellung von fein verteiltem, für alle Zwecke unmittelbar verwendbaren Indigo derselben Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 170 978) ist dadurch gekennzeichnet, daß man alkalische Lösungen der Indigoleukoverbindungen bei Gegenwart von fettsauren oder harnsauren Salzen oxydiert.

Zur Reduktion von Indigofarbstoffen wird von der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 171 785) ein Teil des nach Pat. 165 429 (J. 1905, 131) verwendeten freien Alkalis oder das gesamte Alkali durch Indigweißalkali oder durch Alkalicarbonate, Phosphate oder Sulfide entweder allein oder im Gemisch mit Indigweißalkali ersetzt. — Es werden z. B. 100 Teile Indigoweißdinatriumlösung 30proz. mit 20 Teilen Indigopulver und 20 Teilen Eisenpulver bei 75° verrührt. Durch Abfiltrieren erhält man eine Indigolösung von 40 Proz. Indigweißgehalt. — Oder 100 Teile Indigopulver werden mit 100 Teilen Kristallsoda oder 300 Teilen Natriumphosphat HNa_2PO_4 und 100 Teilen Eisenpulver in der Kugelmühle fein gemahlen. Beim Erhitzen des Gemisches auf etwa 90 bis 100° tritt alsbald vollkommene Reduktion zu Indigweiß ein. — Oder 400 Teile kristallisiertes Schwefelnatrium, gelöst in 200 Teilen Wasser, werden auf 75° aufgeheizt. Dann werden 150 Teile Eisenpulver eingetragen und allmählich 250 Teile Indigopulver rein B. A. S. F. hinzugegeben. Der Indigo geht vollkommen als Indigweiß in Lösung.

Verfahren zum Aufdruck von Indigo auf pflanzliche Fasern der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 168 288) besteht darin, daß man das Gewebe mit Maltoselösungen

klotzt, alkalische Indigofarbe aufdruckt und in der üblichen Weise fertigstellt. — 100 Teile Weizenstärke werden mit Wasser zum Kleister verkocht und bei 60 bis 70° durch Zusatz von 2 Teilen „Diastaphor" oder der entsprechenden Menge Malzauszug verzuckert. An Stelle von reiner Weizenstärke kann auch Abfallstärke, z. B. Reisabfallstärkemehl, verwendet werden. Nach vollständiger Verzuckerung, die in 3 bis 4 Stunden erfolgt und die durch das Ausbleiben der blauen Stärkereaktion mit Jod festgestellt wird, wird die Lösung auf 7° Bé. eingestellt und das Gewebe damit geklotzt. Zusammensetzung der Druckfarbe und die weitere Arbeitsweise sind die beim Schlieperschen Glykoseverfahren gebräuchlichen.

Verfahren zur Erzeugung echter Färbungen der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 174494). Beim Erhitzen von 2.2'-Dimethyl-1.1'-dianthrachinonyl oder dessen Derivaten für sich allein oder mit wasserentziehenden Mitteln entstehen neue wertvolle Verbindungen, welche verschiedenartiger Verwendung fähig sind. So hat sich gezeigt, daß sich diese Produkte in hervorragender Weise zum Färben und Drucken der pflanzlichen Faser eignen. Behandelt man sie nämlich mit alkalischen Reduktionsmitteln, z. B. Hydrosulfit, so erhält man eine lebhaft rote, rhodaminähnlich gefärbte küpenartige Lösung, aus welcher Baumwolle mit roter Farbe angefärbt wird. Diese Färbung geht beim Waschen in ein leuchtendes Orange bis Gelb von ausgezeichneter Echtheit über. Es liegen hier also die ersten Vertreter einer neuen Klasse rötlichgelber bis gelber und dabei stickstofffreier Küpenfarbstoffe vor. — Um die Produkte zu drucken, druckt man sie entweder mit oder ohne Reduktionsmittel unter Zusatz von Alkalien und dämpft hierauf oder druckt sie mit einem Reduktionsmittel ohne Zusatz von Alkali und zieht hierauf durch Alkali.

Verfahren zur Erzeugung echter Färbungen auf Stückwaren mittels der Farbstoffe der Indanthrenklasse der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 177952) besteht darin, daß man den Stoff mit dem verdickten Farbstoff pflatscht oder klotzt und darauf mit einer alkalischen reduzierenden Lösung von Hydrosulfit, Eisenvitriol, Zinnsalz u. s. w. behandelt. — Der ausgekochte und gebleichte Baumwollstoff wird mit dem leicht verdickten Farbstoff entweder auf der Druckmaschine wie üblich gepflatscht und getrocknet oder auf der Klotzmaschine geklotzt, u. U. getrocknet oder direkt ungetrocknet aufgerollt. Der so präparierte Stoff wird alsdann mit einer alkalischen Reduktionslösung von Hydrosulfit, Zinnsalz, Eisenvitriol u. s. w. behandelt, gespült, gesäuert und dann in der üblichen Weise fertig gemacht. Durch diese alkalischen Reduktionslösungen wird der auf der Ware gleichmäßig verteilt und mechanisch befestigt gewesene Farbstoff offenbar vorübergehend in seine Hydroverbindung verwandelt und in dieser Form sofort von der Faser fixiert. Das Entwickelungsbad nimmt dabei so gut wie keinen Farbstoff auf. Mit Indigo erhält man nach diesem Verfahren keine brauchbaren Resultate,

da sich dieser, selbst bei einem Überschuß an Reduktionsmittel, nicht genügend rasch zu reduzieren vermag. — Für das vorliegende Verfahren eignen sich sämtliche Farbstoffe der Indanthrenklasse. Für Pflatsch- oder Klotzfarbe werden 10 bis 200 g Farbstoff mit etwa 125 g Verdickung (Leim, Gummi u. s. w.) langsam und gleichmäßig zur Vermeidung von Picots angeteigt, mit Wasser auf 1 *l* verdünnt und durch ein feinmaschiges Tuch geführt. Der Stoff wird mit dieser Farbe entweder auf der Druckmaschine wie üblich gepflatscht und getrocknet oder auf der Klotzmaschine geklotzt, u. U. getrocknet oder direkt ungetrocknet aufgerollt. — Der so imprägnierte Stoff wird dann auf dem Jigger während etwa $^1/_2$ Stunde durch ein Entwickelungsbad von etwa 3 hl Wasser, 7,5 *l* Natronlauge 30° Bé., 3 *l* Hydrosulfitlösung aus 3,3 k Hydrosulfit Pulver konz. B. A. S. F., 25 *l* Wasser und $1^3/_4$ *l* Natronlauge 30° Bé. bei etwa 60 bis 65° genommen, dann wird gut gespült, kurz mit 2 cc Schwefelsäure 66° Bé. im Liter Wasser abgesäuert, gespült und kochend geseift. — Für ganz helle Nuancen kann man auch durch einmaliges Passieren der gepflatschten oder geklotzten Stoffe im Hydrosulfitnatronlaugebad auf der Kontinuebreitwaschmaschine entwickeln.

Verfahren zum Weiß- und Buntätzen gefärbter Böden der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 167 530) besteht darin, daß man Druckfarben verwendet, welche außer Formaldehydsulfoxylat, u. U. in Verbindung mit Formaldehydbisulfit, Metallsalze, in erster Linie solche des Eisens, Zinns und Nickels, enthalten. — Eine gute Ätzfarbe kann wie folgt bereitet werden:

160 Teile trockene geröstete Stärke,
160 „ Calciumcarbonat in Teig (64 Proz.),
80 „ trockenes Kaolin werden mit
120 Teilen kaltem Wasser angeteigt. Man fügt
340 Teile Natriumsulfoxylat (100 Proz.) $NaHSO_2 + CH_2O + 2H_2O$ und
210 „ Kalihydrat hinzu und nach gutem Rühren
130 „ einer alkalischen Eisenlösung.

Alkalische Eisenlösung.

20 Teile Eisenchlorid,
20 „ Wasser werden unter gutem Rühren in der Kälte der ebenfalls kalten Lösung von
24 Teilen Kalihydrat,
26 „ Wasser und
40 „ Glycerin zugefügt.

Man druckt, dämpft 3 bis 4 Minuten im Mather-Platt, wäscht gründlich, säuert, vorzugsweise mit Salzsäure von $^1/_4$ bis $^1/_2$° Bé. oder auch mit einer organischen Säure an, wäscht und seift. Man erhält so ein Weiß von großer Reinheit.

Beispiel II.

400 Teile Rongalit C,
100 „ basisches Eisencarbonat i (Paste etwa 80proz., hergestellt durch Ausfällen von Eisenchlorid mit Soda),
500 „ alkalische Verdickung.

Man arbeitet im übrigen wie im vorigen Beispiel angegeben. — Die Herstellung der Bunteffekte erfolgt in analoger Weise, mit dem Unterschied, daß man zum Säuern eine etwas schwächere Salzsäure oder eine organische Säure anwendet.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 172 675) hat sich gezeigt, daß man in diesem Verfahren an Stelle der Metallsalze die entsprechenden Metalloxyde oder auch die Metalle selbst verwenden kann. Diese sind in möglichst fein verteilter Form anzuwenden. In erster Linie kommen für das vorliegende Verfahren metallisches Eisen und Eisenoxyd in Betracht.

Beispiel I.

400 Teile Rongalit C (Formaldehydsulfoxylat),
100 „ metallisches Eisen, fein verteilt,
500 „ alkalische Verdickung.

Aufdrucken, Trocknen, etwa $3^1/_2$ Minuten im Mather-Platt dämpfen, Spülen, Säuren u. s. w. wie üblich.

Beispiel II.

400 Teile Rongalit C,
100 „ Eisenoxyd, fein verteilt (Polierrot),
500 „ alkalische Verdickung.

Nach einiger Zeit Aufdrucken, Trocknen, etwa $3^1/_2$ Minuten im Mather-Platt dämpfen, Spülen, Säuren u. s. w., wie üblich.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 172 676) wurde gefunden, daß man Alphanaphthylaminbordeaux u. s. w. auch mittels schwach alkalischer oder neutraler Druckfarben in vorzüglicher Weise ätzen kann, wenn man diese Druckpasten in der Weise herstellt, daß man den Formaldehydsulfoxylaten außer Metallsalzen noch Nitrite hinzusetzt. Als Metallsalze kommen auch hier in erster Linie die Salze des Eisens, z. B. Eisenchlorid oder Eisensulfat, in Betracht. Zweckmäßig kann man den Druckpasten noch Türkischrotöl und citronensaures Alkali hinzufügen, welches eine Fällung des Eisens auf der Faser verhindert. Freie Säure und Alkali wirken nachteilig. — Anstatt das Nitrit der Druckfarbe zuzusetzen, kann man auch den gefärbten Stoff mit Nitritlösung (z. B. 4 g Natriumnitrit im Liter enthaltend) tränken und die nitritfreie Ätze dann aufdrucken. — Das Verfahren liefert außer auf Alphanaphthylaminbordeaux auch auf anderen gefärbten Böden vortreffliche Resultate, z. B. auf p-Nitranilinrot, Chloranisidinorange, o-Nitrotoluidingelb, Dianisidinschwarz, Chrysoidinbister u. s. w. Um mit vorliegendem Verfahren Buntätzen herzustellen, kann man basische Farbstoffe verwenden, welche man in Phenol oder Anilin u. s. w. auflöst und dann zusammen mit Tannin der oben beschriebenen Druckfarbe zufügt. Man läßt in diesem Fall zuletzt durch ein lauwarmes Bad von Oxalsäure passieren, wodurch das Eisen völlig entfernt wird. Ohne gleichzeitigen Zusatz von Beizen lassen sich Gallocyaninfarbstoffe, wie z. B. Neuviolett, verwenden.

Beispiele:

400	Teile	Stärke-Tragantverdickung (neutral),
400	„	Rongalit C (B. A. S. F.) werden unter schwachem Erwärmen gelöst. Darauf fügt man in der Kälte
80	„	Türkischrotöl (50proz.),
120	„	Eisencitratlösung (siehe unten) und
32	„	einer Lösung von Natriumnitrit (40proz.) hinzu.

Eisencitratlösung:

16	Teile	Eisenchlorid fest,
48	„	Wasser,
32	„	Natriumcitrat krist.,
24	„	Glycerin.

Man druckt auf, dämpft 3 bis 4 Minuten, säuert mit Schwefelsäure von 1° Bé. oder Salzsäure mit oder ohne Zusatz von Oxalsäure, wäscht und seift. Nachträgliches Chloren ist nicht erforderlich.

Verfahren, die Aufnahmefähigkeit von Wolle für Farbstoffe durch Behandeln mit starker Schwefelsäure zu verändern, von M. Becke und A. Beil (D. R. P. Nr. 168026) ist dadurch gekennzeichnet, daß das zu behandelnde Material nacheinander (zweckmäßig unter Kühlung) der Einwirkung von Schwefelsäure fallender Konzentration, mit starker Säure, vorzugsweise solcher von 66° Bé., beginnend, und mit schwacher Säure bez. Wasser endigend, unterworfen wird. — Eine Reihe von Gefäßen aus säurefestem Material enthält Schwefelsäure verschiedener Konzentration, und zwar das erste solche von 98,5 Proz. H_2SO_4, das zweite solche von 95 Proz., das dritte von 90 Proz., das vierte von 80 Proz., das fünfte von 70 Proz., das sechste von 60 Proz., das siebente von 50 Proz., das achte von 40 Proz., das neunte von 30 Proz., das zehnte von 10 Proz., das elfte Wasser. Diese Schwefelsäuren sind kalt und werden überdies, wenn erforderlich, durch geeignete Kühlvorrichtungen abgekühlt. Das zu behandelnde Material, z. B. Schafwolle, wird in gut gereinigtem und getrocknetem Zustande zuerst in die Schwefelsäure von 98,5 Proz. gebracht, bis es sich völlig benetzt hat, dann wird das Material herausgehoben, abgequetscht und in das zweite Gefäß gebracht, hierin ungefähr 1 Minute belassen, wieder herausgehoben, abgequetscht und in das dritte Gefäß mit der 90proz. Schwefelsäure gebracht, abermals 1 Minute darin belassen und in dieser Weise fortgefahren, bis das Gefäß mit Wasser erreicht ist. Dann wird das Material gründlich in viel Wasser gespült und hierauf getrocknet. Wird diese Wolle mit anderer unbehandelter Wolle versponnen bez. verwebt, so erhält man Gespinste bez. Gewebe, welche sich in verschiedenster Weise ausfärben lassen: a) indem man mit basischen Farbstoffen nur die behandelte Wolle anfärbt; b) indem man mit Säurefarbstoffen nur die unbehandelte Wolle anfärbt; c) indem man mit basischen Farbstoffen die behandelte Wolle, mit Säurefarbstoffen die unbehandelte Wolle anfärbt. Außerdem können auch mit Beizenfarbstoffen und mit Chromentwickelungsfarbstoffen verschiedenartige Effekte erzielt werden.

Verfahren, die Aufnahmefähigkeit von Gespinsten, Vorgespinsten und Geweben aus Wolle oder gewöhnlichen tierischen Fasern für Farbstoffe teilweise zu verändern von M. Becke und A. Beil (D. R. P. Nr. 168113) ist dadurch gekennzeichnet, daß man starke Schwefelsäure von 64 bis 66° B. auf örtlich begrenzte Stellen dieser Gespinste, Vorgespinste und Gewebe zur Einwirkung bringt. — Das örtlich begrenzte Aufbringen der Schwefelsäure kann in der verschiedensten Weise erfolgen. Die verdickte Schwefelsäure wird z. B. am Rouleaux mit Hilfe erhaben gravierter Walzen, auch im Reliefdruck, mit geeigneten Modeln im Wege des Handdruckes, mit geeigneten Schablonen auch im Wege des Schablonendruckes auf Stückwaren aller Art, Garne und Kammzug, aufgebracht. Das zu behandelnde Material kann entweder direkt bedruckt werden oder nachdem es vorher in der üblichen Weise durch Chlorieren vorbereitet worden war. Auch kann das Material schon in irgend einer geeigneten Weise vorgefärbt und dann erst mit Schwefelsäure bedruckt werden. Je nach der Art des verwendeten Musters können die verschiedensten Effekte erzielt werden, insbesondere lassen sich durch Aufdruck der Schwefelsäure in Form feiner Linien und Striche Beige-, Melange- und Webeffekte beim nachfolgenden Ausfärben hervorbringen. — Durch einseitiges Aufpflatschen der Schwefelsäure kann die eine Seite von Wollstückware gleichmäßig ihrer Aufnahmefähigkeit beraubt werden, und es werden dann beim nachfolgenden Ausfärben die sogenannten Double-face-Effekte erzielt.

Verfahren zum Färben von Bekleidungsstücken und sonstigen abgepaßten Gebrauchsstücken aus Textilstoffen (Vorhänge, Markisen, Stores u. dgl.) von M. Becke (D. R. P. Nr. 174977) ist dadurch gekennzeichnet, daß dieselben durch Behandeln in Farb- oder Beizbädern von stetig wechselnder Zusammensetzung ausgefärbt und damit schattenartig verlaufende Farben erzielt werden. Dieses geschieht am zweckmäßigsten in der Weise, daß die betreffenden Kleidungsstücke u. s. w. auf passenden Gestellen in der Weise befestigt werden, wie sie ungefähr beim Gebrauch gewünscht werden. Man bringt das auf dem Gestell befestigte Bekleidungsstück u. s. w. in ein Farbbad, so daß es völlig von der Farbflotte bedeckt ist. Nun wird der Färbeprozeß mit der hellsten Flotte oder ganz ohne Farbstoff begonnen und unter stetiger Verstärkung der Flotte entweder der Spiegel des Farbbades fortwährend sinken gelassen oder das Gestell ganz allmählich aus dem Farbbad herausgehoben. Auf diese Weise lassen sich beliebige Farbenübergänge von hell nach dunkel oder, bei umgekehrtem Einsetzen in die Farbflotte, von dunkel nach hell herstellen. Auch lassen sich, wenn man von der Mitte des Bekleidungsstückes u. s. w. ausgeht und in zwei getrennten Farbbädern arbeitet, Farbenübergänge aus einer Farbe in die andere oder aus Farbe nach weiß und weiter Übergänge zu einer Gegenfarbe herstellen. Bei Toiletten, die aus Taille und Rock bestehen, lassen sich die Färbungen auch in der Weise herstellen, daß Rock und Taille getrennt gefärbt werden und dann beide Teile entweder dieselben Farben-

übergänge oder auch Farbenübergänge, die von zwei verschiedenen Grundfarben ausgehen, nach der Mitte zu aufweisen.

Verfahren zur Erzeugung von Anilinschwarz auf Wolle und Wolle führenden Fasergemischen von G. Bethmann (D. R. P. Nr. 170 228) ist dadurch gekennzeichnet, daß die in bekannter Weise gut gewaschene und mit Säuren zur Neutralisation ihrer alkalischen Eigenschaften behandelte Faser mit einer Anilinklotzmischung gefärbt wird, welche lediglich einen Chloratgehalt in der Höhe besitzt, wie ihn das Anilin zu seiner Farboxydation benötigt. — Zur praktischen Durchführung des Verfahrens wird die gut gewaschene und genetzte Wolle gründlich gesäuert, u. U. mit Wasser nachgespült, schließlich mit einer wie in der Baumwollfärberei üblichen Klotzmischung imprägniert und in bekannter Weise zur Entwickelung des Oxydationsschwarz weiter behandelt. — Es ist als vorteilhaft erkannt worden, bei dieser Säuerung die Säure längere Zeit einwirken zu lassen und größere Säuremengen anzuwenden, als in dem Ausführungsbeispiel des Pat. 130 309 angegeben, z. B. die Ware mit 15 bis 25 Proz. Salzsäure 20° B. und der üblichen Wassermenge während 1 bis 2 Stunden zu behandeln. Als Beispiel einer für das vorliegende Verfahren geeigneten Klotzmischung sei eine solche genannt, welche im Liter 100 g Anilinsalz, 25 g Natriumchlorat, 5 g Kupfersulfat und 5 g Salmiak enthält.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 171 351) ist beobachtet, daß, wenn man Wolle statt mit Alkalien oder Wasser nach vorheriger Entfettung mit Lösungen leicht hydrolisierbarer bez. mit lanuginsaurem Natron leicht umsetzbarer Salze, wie Chloraluminium, Chlormagnesium u. dgl., gut erweicht und hierauf gründlich säuert und weiter behandelt, der Qualitätsausfall der Wolle ein günstigerer ist. Es ist dies wohl darauf zurückzuführen, daß während der Netzung der Wolle mit Lösungen vorgenannter Salze eine Umsetzung und Fixierung unlöslicher Metallsalze in der Faser erfolgt und so die Extraktion wertvoller Bestandteile aus der Faser tunlichst vermieden wird. Zur Durchführung des Verfahrens wird die entfettete Wolle mit gemäß obigen Ausführungen geeigneten Salzlösungen gründlich genetzt, hierauf nach den Angaben des Hauptpatentes gesäuert und weiter behandelt.

Verfahren zur Herstellung von beiderseitigem Reservagedruck auf Geweben für das mustergemäße Ausfärben derselben in der Indigoküpe von Boer & Klingberg (D. R. P. Nr. 165 556) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Ware zunächst gründlich vormangelt, sie dann abkocht, oder sie zunächst abkocht und dann gründlich vormangelt, sie hierauf stärkt und nochmals mangelt oder kalandert und auf die so vorbereitete Ware den Reservepapp aufdruckt.

Verfahren zum Ätzen von Färbungen mit Hydrosulfit-Formaldehydverbindungen (Hyraldit) von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 166 783) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Ätze Oxyde oder Carbonate von Metallen, wie Zink oder Magnesium, zur

Steigerung der Ätzwirkung hinzugefügt werden. — Man druckt auf das mit einem ätzbaren Farbstoffe, z. B. mit Formylviolett S4B oder Naphthylaminschwarz S, gefärbte Wollengewebe eine Ätze folgender Zusammensetzung: 250 g Zinkoxyd oder Magnesiumcarbonat, 350 g Gummiverdickung, 300 g Hydrosulfit-Formaldehyd (Hyraldit A), 100 g Wasser, getrocknet, dämpft 10 bis 20 Minuten, säuert ab und spült. Der Ätze können zur Nuancierung der Weißeffekte bez. zum Buntätzen geeignete, nicht reduzierbare Farbstoffe, wie Neumethylenblau GG, Thioflavin T u. s. w., zugesetzt werden.

Verfahren zum Pflatschen oder Drucken von Sulfinfarben auf pflanzlichen Fasern (Stoff, Garne, Ketten, Vorgespinst u. s. w.) von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 168598) ist dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der Druckpaste das Schwefelalkali in Form der unwirksamen und beständigen Formaldehydverbindung des Pat. 164506 (J. 1905, 10) verwendet wird. — 100 k Immedialdirektblau B werden zusammen mit der aus 100 k Schwefelnatrium und 200 k 35proz. Formaldehydlösung erhaltenen Verbindung in einer wässerigen Lösung von 200 k Potasche und 25 k Kaliumsulfit 25° Bé. verteilt und die zur richtigen Konsistenz erforderliche Menge Verdickung hinzugefügt. Die Druckmasse wird mit Kupferwalzen auf den Stoff aufgedruckt und dieser dann im Dämpfer oder Mather-Platt gedämpft. Hierauf wird einige Minuten in einer schwach sauren verdünnten Bichromatlösung umgezogen, gespült und getrocknet. — 100 k Immedialschwarz NNR konz. werden mit 100 k Schwefelnatrium heiß gelöst und so lange Formaldehydlösung zugegeben, bis kein Schwefelalkali mehr nachweisbar ist, man filtriert dann den aus dem Farbstoff und der Aldehydsulfitverbindung bestehenden Niederschlag ab, teigt mit 100 k Natronlauge 40° Bé., 25 k Kaliumsulfit 25° und der erforderlichen Verdickung an, druckt und macht fertig wie im ersten Beispiel angegeben.

Das Verfahren zum Buntätzen von Baumwollfärbungen von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 170905) beruht auf der Beobachtung, daß Paranitranilinrot außerordentlich widerstandsfähig gegen die Wirkung der bekannten Chloratätze ist. Bringt man nun zugleich einen mit Chlorat ätzbaren Farbstoff (z. B. Diamingelb, Oxydiaminschwarz, Immedialbraun, Methylviolett u. s. w.) und Paranitranilinrot auf die Faser (sei es, daß man Paranitranilinrot überfärbt, oder auf bereits gefärbtem Material Paranitranilinrot erzeugt) und bedruckt dann mit Chloratätze, so erscheinen beim Dämpfen die geätzten Stellen leuchtend rot. Wendet man gleichzeitig an anderen Stellen eine Ätze an, die wie etwa Hydrosulfit (Hyraldit) beide Farbstoffe weiß ätzt, so erhält man beim Dämpfen zugleich weiße und rote Effekte. Wird diesem zweiten Reduktionsätzmittel ein nicht reduzierbarer Farbstoff, z. B. Thioflavin T zugesetzt, so erhält man statt der weißen beliebig bunte Nebeneffekte. — Es wird z. B. Baumwollstoff mit 2 Proz. seines Gewichts Diaminnitrazolschwarz B gefärbt, durch ein alkalisches Bad von 15 g

β-Naphthol im Liter genommen und dann durch eine Lösung von Diazoparanitrobenzolchlorid passiert. Nach gutem Spülen und Trocknen wird das Gewebe mit folgender Ätze bedruckt:

70 g Kaolin werden mit
70 „ Wasser gut verrieben, mit einer Lösung von
175 „ Natriumchlorat in
240 „ Wasser gemischt und unter Zusatz von
250 „ Britisch Gummi gekocht; bei etwa 60° werden
125 „ fein gepulverte Weinsäure und nach dem Erkalten
70 „ Ferricyanammoniumlösung 25° Bé. eingerührt.

Das bedruckte Gewebe wird im Mather-Platt kurz gedämpft, gewaschen und getrocknet. Es zeigt alsdann ein rotes Muster auf braunem Grund.

Verfahren zur Erzeugung zwei- und mehrfarbiger Muster auf Garn, Vorgespinst, Kammzug o. dgl. durch stellenweises starkes Zusammenpressen oder Unterbinden dieser Materialien vor der Behandlung mit der Flotte von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 179 979) ist dadurch gekennzeichnet, daß das Zusammenpressen oder Unterbinden an den in Spulen- oder Copsform gebrachten Materialien und die Behandlung mit der Flotte in Apparaten mit Flottenumlauf vorgenommen wird. — Baumwollekreuzspulen werden z. B. einzeln an den Stellen, die weiß bleiben sollen, mit einem Gummistreifen umhüllt und mit einer Preßvorrichtung zusammengepreßt, dann entweder mit geeigneten Klammern oder Schnüren zusammengehalten. Das Einpacken und Färben in den mechanischen Apparaten erfolgt wie allgemein üblich.

Verfahren zur Herstellung von blauen Farbstoffen auf den pflanzlichen oder tierischen Fasern durch Oxydation der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 166 308) ist dadurch gekennzeichnet, daß man alkylierte Diaminobenzhydrole bez. alkylierte Diaminodiphenylmethane und p-Amino- oder p-Diamino- oder p-Amino-p-oxyderivate der Diphenylaminreihe mit oder ohne Tanninzusatz entweder gleichzeitig oder nacheinander im Färbe- oder Druckwege auf die Faser bringt, trocknet und durch ein Oxydationsmittel, welches gleichzeitig oder nachträglich auf die Faser gebracht ist, unter Anwendung von Hitze oder Dampf innerhalb der Faser den Farbstoff bildet und fixiert. — Beispiel einer Druckfarbe:

18 g techn. Tetramethyldiaminobenzhydrol und
11 „ p-Aminodiphenylamin werden mit
100 cc Essigsäure 8° Bé. und
30 „ Milchsäure 50 Proz. erwärmt, in
600 g essigsaure Stärkeverdickung eingerührt und zugefügt
{ 14 „ Natriumchlorat,
{ 28 cc Wasser,
{ 15 „ Aluminiumchlorid 30° Bé.,
{ 10 „ Cerchlorid 20 Proz.,
{ 170 „ Wasser

1 k

Der bedruckte Stoff wird getrocknet und entweder im Mather-Plattschnelldämpfer kurz gedämpft oder eine Stunde ohne Druck im Kasten gedämpft. Sodann wird gewaschen und geseift. — Beispiel einer Klotzfarbe:

A.
18 g techn. Tetramethyldiaminobenzhydrol und
11 „ p-Aminodiphenylamin werden in
100 cc Essigsäure 50 Proz. und
30 „ Milchsäure 50 Proz. gelöst und eingerührt in
100 g Tragantwasser, 60 g im Liter,
200 cc Wasser.

B.
14 g Natriumchlorat,
28 cc Wasser,
15 „ Aluminiumchlorid 30° Bé.,
10 „ Cerchlorid 20 Proz.,
400 „ Wasser. Vor Gebrauch Stammfarbe B. in A. gießen und auf 1 *l* einstellen.

Der Stoff wird am Foulard geklotzt, getrocknet und durch kurzes Dämpfen oder am Trockencylinder oder in einem Oxydationsraum das Blau entwickelt. Sodann wird gewaschen und geseift. — Das Verfahren läßt sich sowohl auf pflanzliche wie auch auf tierische Fasern in Anwendung bringen, nur muß man bei wollhaltigen Fasern auf die reduzierende Wirkung der Faser Rücksicht nehmen und größere Chloratmengen bez. gechlorten oder gesäuerten Wollstoff verwenden. — Durch reduzierende Mittel, wie Zinnsalz, Kaliumsulfit, Hydrosulfit u. s. w., lassen sich in bekannter Weise Reserveeffekte erzielen.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 167 348) oxydiert man die aus alkylierten Diamidobenzhydrolen und p-Amidodiphenylamin bez. seinen Derivaten außerhalb der Faser erhaltenen Leukoverbindungen innerhalb der Faser.

20 g Leukoverbindung aus p-Amidodiphenylamin mit Tetramethyldiamidobenzhydrol,
100 cc Essigsäure 8° Bé.,
30 „ Milchsäure 50proz.,
600 g saure Stärke,
15 „ Natriumchlorat,
30 cc Wasser,
10 „ Aluminiumchlorid 30° Bé.,
5 „ Cerchlorid 20proz.,
190 „ Wasser

1 k

Drucken, trocknen, 3 Minuten im Mather-Platt oder 1 Stunde ohne Druck dämpfen, eventuell nachchromieren, waschen und seifen. — Oder:

20 g Leukoverbindung,
100 cc Essigsäure 8° Bé.,
30 „ Milchsäure 50proz.,
600 g saure Stärke,
250 cc Wasser

1 k

Drucken, trocknen, 1 Minute durch 5 g Kaliumbichromat und 3 g Schwefelsäure i. L. bei 60° ziehen, waschen und seifen.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 168 080) wurde gefunden, daß man anstatt p-Amidodiphenylamin auch p-Oxydiphenylamin verwenden kann, wodurch man zu sehr lebhaften blauvioletten Farbstoffen gelangt, die auch ohne Tanninbeize sehr gut wasch- und seifecht sind. Namentlich der Farbstoff aus Tetraäthyldiamidobenzhydrol mit p-Oxydiphenylamin zeichnet sich durch vorzügliche Seif- und Sodaechtheit aus. Die Nuancen der mit p-Oxydiphenylamin gewonnenen Farbstoffe sind wesentlich reiner und lebhafter als die mit p-Amidodiphenylamin hergestellten und können daher sehr gut zum Nuancieren der nach ersterem Verfahren erhältlichen Marineblaunuancen dienen. — Die Farbstoffe lassen sich sowohl durch Kondensation innerhalb wie außerhalb der Faser und durch Nachoxydieren erhalten. Z. B.:

20 g Tetraäthyldiamidobenzhydrol (90proz.) werden mit
10 „ p-Oxydiphenylamin,
100 cc Essigsäure (50proz.),
30 „ Milchsäure (50proz.) am Wasserbad gelöst, in
600 g saure Stärkeverdickung eingerührt und zugefügt:
10 „ Natriumchlorat,
20 cc Wasser,
10 „ Aluminiumchlorid 30° Bé.,
5 „ Cerchlorid (20proz.),
195 „ Wasser
1 k

Drucken, trocknen, 3 Minuten Mather-Platt dämpfen, waschen und seifen. — Oder:

25 g Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol mit p-Oxydiphenylamin werden in
100 cc Essigsäure 8° Bé. gelöst, in
600 g saure Stärkeverdickung eingerührt und mit
275 cc Wasser auf
1 k eingestellt.

Drucken, trocknen, durch ein Bad von 5 g Kaliumbichromat und 3 g Schwefelsäure i. L. bei etwa 60° ziehen, waschen und seifen.

Verfahren zur Erhöhung der Echtheit von Färbungen, die mit Chromierungsfarbstoffen erzielt werden, der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 166 351), ist dadurch gekennzeichnet, daß neben den Farbstoffen und einem Chromsalz gewisse, der Oxydation bez. der Lackbildung fähige, nicht sulfurierte Körper, wie Tannin, Gallussäure, Anthranilsäure, Hydrochinon, α-Naphthol, Dioxynaphthaline, Amidonaphthole u. dgl., auf der Wollfaser niedergeschlagen werden. — Z. B.: Für 100 k lose Wolle wird das etwa 30 hl fassende Farbbad mit 4 k Schwefelsäure 66° B., 15 k Glaubersalz und 3 k Chromotrop F4B bestellt; man geht mit der gereinigten und genetzten Wolle bei etwa 40° ein, treibt zum Kochen, kocht 1 Stunde, setzt hierauf 4 k Chromkali zu und kocht eine weitere Stunde; hierauf wird dem Farbbad die Lösung von 1 k Tannin zugegeben und noch 1/2 Stunde nahe bei Kochhitze

hantiert. Das erzielte Dunkelblau hat einen noch höheren Grad von Blutechtheit in Walke, Wäsche und in der Dekatur als die nach Pat. 66 838 ohne Tanninzusatz erzielte Farbe. — Oder: Für 100 k Kammzug wird das Farbbad eines Obermaierapparates mit 4 k Schwefelsäure, 15 k Glaubersalz, 4 k Säure-Alizarinschwarz R und 1,5 k 2.3-Dioxynaphthalin bestellt; man läßt die Flotte zirkulieren, treibt in etwa 20 Minuten zum Kochen, kocht $^3/_4$ Stunden und entwickelt nach Zutropfenlassen einer Lösung von 4 k Chromkali durch weiteres $^3/_4$stündiges Kochen. Das erzielte Schwarz widersteht allen Einwirkungen von Wasser, Soda, Seife, der Wäsche, dem Entgerbern, der Walke und der Naßdekatur unverhältnismäßig besser als das ohne Zusatz von 2.3-Dioxynaphthalin unter sonst gleichen Umständen erhaltene Schwarz. Die so erhaltene Färbung kann z. B. $^1/_2$ Stunde mit 5 g Seife im Liter kochend behandelt werden, ohne daß sie wesentlich an Intensität einbüßt, während eine mit Säure-Alizarinschwarz R unter sonst gleichen Umständen ohne weitere Zusätze hergestellte Färbung bei dieser Behandlung gut die Hälfte an Farbkraft verliert. — Oder: Für 25 k Kammgarn wird das Farbbad mit 1 k Schwefelsäure 66° B. 2,5 k Glaubersalz, 300 g Patentblau A, 225 g Echtsäureviolett R, 100 g Säureviolett 5 BF und 375 g Gallussäure bestellt; es wird bei etwa 40° eingegangen, zum Kochen getrieben, 1 Stunde gekocht, dann 1 k Chromkali zugesetzt und noch weitere $^3/_4$ Stunden gekocht. Das so gefärbte Marineblau widersteht der Walke und Wäsche weit besser als eine unter sonst gleichen Umständen ohne Gallussäure hergestellte Farbe.

Verfahren zur Herstellung echtfarbiger rotweißer Gespinste und Gewebe derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 167 294) ist dadurch gekennzeichnet, daß man echtes Türkischrot oder Pararot auf grobem Garn färbt, dieses auf dem Reißwolf wieder in lose Fasern auflöst und mit weißer Baumwolle zusammen verspinnt.

Verfahren zur Erzeugung echter Farben auf Wolle der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 167 561) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Disazofarbstoffe aus diazotierten Diorthoamidophenolen auf die Faser auffärbt und dieselbe durch nachträgliche Behandlung mit Metallsalzen in echte Lacke überführt, oder sie auf der mit Metallsalzen vorgebeizten Faser auffärbt oder schließlich im Druckwege mit Hilfe von Metallsalzen fixiert. — Es wurde die Beobachtung gemacht, daß Farbstoffe, welche zufolge nochmaliger Einführung der Azogruppe in Orthostellung in der Atomgruppierung nach Pat. 78 409 zwei in Orthostellung zur Phenol-Hydroxylgruppe befindliche Azogruppen, also die Atomgruppierung

OH

$$R - N = N - \quad - N = N - R_1$$

enthalten, mithin Disazofarbstoffe aus diazotierten Diorthoamidophenolen, sich gegen Metalle nicht nur wie die entsprechenden

Monoazofarbstoffe des Pat. 78 409 verhalten, sondern daß sie noch eine ungemein erhöhte Fähigkeit der Lackbildung zeigen. Behandelt man diese Farbstoffe mit Metallsalzen, z. B. Chromaten, so tritt nicht nur die übliche Steigerung der Echtheit ein, sondern es entstehen Lacke von einer Echtheit, wie sie auf dem Gebiete der Azofarbstoffe bisher unbekannt war. Es wurden so zum ersten Mal Lacke von Azofarbstoffen auf der Faser hergestellt, welche vollkommen wasser- und säurekochecht sind, also den sog. Pottingprozeß, sowie das Überfärben im sauren Bade aushalten, ohne auf Weiß auszubluten, während dagegen die Farbstoffe des Pat. 78 409 beim Behandeln mit kochendem Wasser und noch mehr beim Überfärben im sauren Bade auf Weiß bluten. — Als besonders wertvoll aus dieser Gruppe von Farbstoffen wurden die Disazofarbstoffe mit Naphtholen und ihren Sulfosäuren erkannt. — Man bestellt z. B. das Färbebad mit 10 k Glaubersalz, 4 k Schwefelsäure und 4 k des Disazofarbstoffes, geht mit der genetzten Wolle bei 50° ein, treibt in 1/2 Stunde zum Kochen und kocht eine Stunde. Hierauf gibt man 2 k Kaliumbichromat zu und vollendet die Lackbildung durch 1/2- bis 1stündiges Kochen. In der Tabelle sind die vorzugsweise wichtigen Beispiele herausgegriffen.

Zusammensetzung		Saure Färbung	Saure Färbung mit Chromkali behandelt	Saure Färbung mit Kupfersulfat behandelt
1 Mol. o-o-Diamidophenol-p-sulfosäure tetrazotiert +	1 Mol. α-Naphthol 1 Mol. β-Naphthol	braunrot	schwarz	violett
	1 Mol. β-Naphthol 1 Mol. 2.7-Dioxynaphthalin	rotbraun	desgl.	dunkelviolett
	1 Mol. β-Naphthol 1 Mol. 1.4-Naphtholsulfosäure	desgl.	desgl.	desgl.
	1 Mol. Naphthionsäure 1 Mol. β-Naphthol	dunkelbraun	desgl.	desgl.
	1 Mol. β-Naphthol 1 Mol. 1.7-Naphtholsulfosäure	desgl.	desgl	desgl.
	1 Mol. β-Naphthol 1 Mol. 2.6-Naphtholsulfosäure	tiefbraun	blauschwarz	dunkelrotviolett
	1 Mol. β-Naphthol 1 Mol. 2.6-Naphthylaminsulfosäure	rotbraun	schwarz	dunkelviolett
	1 Mol. β-Naphthol 1 Mol. Amidonaphtholsulfosäure 2.8.6	tiefbraun	desgl.	desgl.
	1 Mol. β-Naphthol 1 Mol. Dioxynaphthalinsulfosäure 1.8.4	braunrot	violettschwarz	violett
	1 Mol. 2.7-Dioxynaphthalin 1 Mol. β-Naphtholsulfosäure 2.6	tiefbraun	schwarz	dunkelrotviolett
m-m-Diamido-p-kresol tetrazotiert +	1 Mol. β-Naphthol 1 Mol. β-Naphtholsulfosäure 2.3.6	desgl.	desgl.	dunkelviolett

Daß das letzterwähnte m-m-Diamido-p-kresol auch zu den Diorthoamidophenolen gehört, ergibt sich ohne weiteres aus einer Betrachtung seiner Formel:

$$\text{OH},\quad H_2N-C_6H(\ldots)-NH_2,\quad CH_3$$

welche bei Diazotierung und Kuppelung in die folgende übergeht:

$$\text{OH},\quad R-N=N-C_6H(\ldots)-N=N-R_1,\quad CH_3$$

In gleicher Weise wie Kaliumbichromat und Kupfersulfat geben andere, zur Lackbildung befähigte Metallsalze mit den Disazofarbstoffen aus Diorthoamidophenolderivaten ausgesprochene Lacke; so liefert z. B. der Farbstoff aus o-o-Diamidophenolsulfosäure und 2 Mol. β-Naphthol durch Nachbehandlung mit Fluorchrom Schwarz, mit Alaun Violettschwarz, mit Eisensulfat Braunschwarz, mit Nickelsulfat Violettschwarz, und in ähnlichen Farbtönen bewegen sich die entsprechenden Metalllacke der anderen, in obiger Tabelle beispielsweise aufgeführten Farbstoffe.

Verfahren zur Herstellung schwarzer, chlorechter, unlöslicher Azofarbstoffe auf der Faser der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 176045) ist dadurch gekennzeichnet, daß man p-Aminobenzolazo-m-toluidin, p-Aminobenzolazoacetyl-m-phenylendiamin, oder p-Aminobenzolazoacetyl-m-toluylendiamin tetrazotiert und auf der mit β-Naphthol präparierten Faser kuppelt.

I. Grundierung.

25 g β-Naphthol,
50 cc Natronlauge 22° Bé.,
20 g Paraseife PN
―――
1 *l*

Druckfarbe.

500 g Tragant (60 g i. L.),
400 cc Tetrazolösung,
40 g Natriumacetat,
60 cc Wasser
―――
1 k

Tetrazolösung.

22,6 g p-Aminobenzolazo-m-toluidin werden mit
52 cc Natriumnitritlösung (290 g i. L.) und
50 „ Wasser verrührt und eingetragen in
45 „ Salzsäure 22° Bé. und
200 „ Eiswasser. Nach erfolgter Tetrazotierung wird auf 500 cc eingestellt.

Der Stoff wird in üblicher Weise mit der β-Naphtholgrundierung foulardiert, getrocknet, ein- oder mehrfarbig bedruckt, getrocknet, gewaschen, geseift und gechlort. — Oder wie Beispiel I, nur werden 26,9 g p-Aminobenzolazoacetyl-m-phenylendiamin anstatt 22,6 g p-Aminobenzolazo-m-toluidin verwendet. — Oder ebenso, nur werden 28,3 g p-Aminobenzolazoacetyl-m-toluylendiamin verwendet.

Verfahren zur Herstellung von konzentrierten flüssigen bez. pastenförmigen Indigweiß- (Tolyl- oder Halogenindigweiß-) Präparaten derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 174 127) besteht darin, daß man das betreffende Indigweißprodukt in konzentriertem Zustand mit nicht wesentlich mehr als 1 Mol. Ätzalkali in konzentrierter Form zusammenbringt (bez. durch Eindampfen im Vakuum in konzentrierteForm bringt), wobei Ammoniak das Alkalihydrat teilweise vertreten und daneben auch im Überschuß verwendet werden kann. — Versetzt man z. B. 40- bis 50proz. Indigweißpreßkuchen mit steigenden Mengen von Ätznatron, welches durch wenig Wasser verflüssigt ist, so zeigt der anfangs sehr dicke und bei weiterem Ätznatronzusatz allmählich immer mehr sich verflüssigende Indigweißpreßkuchen das Maximum der Dünnflüssigkeit dann, wenn etwa 1 Mol. Ätznatron auf 1 Mol. Indigweiß, also 1 NaHO auf die zwei durch Metall vertretbaren H-Atome, zugesetzt ist; setzt man nun weitere Mengen Ätznatron zu, so beginnt die anfangs so dünnflüssige Masse wieder dicker zu werden; sie ist bei Zusatz von 2 Mol. NaOH bereits ziemlich dickflüssig, so daß bei längerem Stehen eine teigige Masse entsteht. Bei Zusatz von noch mehr als 2 Mol. NaOH wird eine, besonders bei einigem Stehen, steife, feste Masse erhalten. — Es ist erforderlich, sich möglichst in den Grenzen des Optimums der Dünnflüssigkeit, also etwa zwischen $^1/_2$ Mol. und 2 Mol. Alkalihydrat, am besten etwa 1 Mol. Alkalihydrat, zu halten. Hierbei kann das Alkalihydrat auch teilweise durch Ammoniak vertreten werden, so, daß also einerseits weniger Alkalihydrat zur Anwendung gelangen kann, andererseits aber auch (z. B. durch Einleiten von Ammoniak) ein großer Überschuß an Ammoniak angewendet werden kann, so daß dann direkt Küpen mit dem nötigen Alkalitätsgrad erhalten werden. — 528 Teile Indigweißpreßkuchen mit 53 Proz. Trockengehalt und 50 Proz. Indigotingehalt werden mit 40 Teilen Ätznatron oder 59 Teilen Ätzkali, welche mit etwa 15 bis 30 Teilen Wasser verflüssigt sind, unter möglichstem Luftabschluß, verrührt. — Oder 528 Teile obigen Preßkuchens werden mit 50 Teilen Ätznatron, die in etwa 30 Teilen Wasser gelöst sind, verrührt. — Oder 528 Teile obigen Preßkuchens werden zunächst mit 30 Teilen Ätznatron, welche durch wenig Wasser in der Hitze ver-

flüssigt sind, unter Luftabschluß verrührt; sodann leitet man Ammoniakgas zu, bis die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt ist. — Oder Indigweißpaste wird unter Luftabschluß mit 1 Mol. Ätznatron versetzt und im Vakuum auf eine Konsistenz von etwa 40 Proz. Indigweiß gebracht. Zweckmäßig kann man hierbei auch in der Weise verfahren, daß man die Indigweißpaste zunächst im Vakuum unter Rühren hinreichend konzentriert und dann die Ätznatronlösung zutreten läßt. — In derselben Weise werden die entsprechenden flüssigen Produkte aus Tolylindigweiß und Halogenindigweiß erhalten.

Neuerung in dem Verfahren des Indigodrucks auf weißem oder türkischrot gefärbtem, nicht präparierten Baumwollstoff, der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 173 878), ist gekennzeichnet durch die Anwendung der haltbaren Hydrosulfitverbindungen des Pat. 165 280 (J. 1905, 8) und durch die gleichzeitige Verwendung starker ätzender Alkalien in den Druckfarben.

Dampfindigoblaudruckfarbe.

A.	120 g	Formaldehydverbindung des Natriumhydrosulfits werden in
	50 „	Wasser bei 40 bis 50° gelöst, abgekühlt und langsam eingerührt in
	500 „	alkalische Gummiverdickung.
B.	150 „	Indigoteig 20 Proz. werden mit
	180 „	alkalischer Gummiverdickung verrührt, abgekühlt und B. in A. eingerührt
	1 k	

Alkalische Gummiverdickung.

120 g	Gomme industrielle (E. Bernard & Cie., Mülhausen i. E.) werden in
430 „	heißem Wasser aufgelöst und nach dem Abkühlen langsam und unter fortwährendem Kühlen
450 „	festes Ätznatron zugegeben
1 k	

Der gebleichte event. türkischrot gefärbte (nicht präparierte) Baumwollstoff wird mit der Dampfindigoblaudruckfarbe bedruckt, sehr gut getrocknet und hierauf 2 bis 3 Minuten bei 99 bis 100° im Mather-Platt-Dampfkasten gedämpft. Sodann wird gut gewaschen, wobei das Indigoweiß durch freiwillige Oxydation in Indigoblau übergeht, u. U. noch gesäuert und geseift.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 179 454) hat sich als Nachteil bei diesem Verfahren herausgestellt, daß eine längere Dämpfdauer im Vergleiche zum Glukosedruck erforderlich ist, wodurch die Produktionsfähigkeit vermindert wird. Es ist nun gefunden worden, daß ein Zusatz von Glukose zur alkalischen Indigohydrosulfitfarbe diesen Übelstand beseitigt, indem hierdurch ohne Beeinflussung der Haltbarkeit der Druckfarbe und ohne Beeinträchtigung der Ausnutzung des Farbstoffs eine ganz wesentliche Verminderung der notwendigen Dämpfdauer erreicht wird. Der Zusatz von Glukose hat auch ferner noch die günstige

Wirkung, daß eine geringere Menge der teuereren Formaldehydhydrosulfitverbindung erforderlich ist.

Beispiel.

650	g	alkal. Britishgumverdickung,
150	„	Indigoteig, 20proz.,
90	„	Formaldehydverbindung des Natriumhydrosulfits, gelöst in
40	cc	Wasser, und kalt zugegeben
50	g	Glukose,
20	cc	Wasser
1000	g	

Alkalische Britishgumverdickung.

100	g	Britishgum,
900	„	Natronlauge, 40° Bé.
1000	g	

Man druckt auf nicht präpariertem Stoff, trocknet und dämpft 1 bis $2^1/_2$ Minuten bei 100° im luftfreien Dampfe. Hierauf waschen und seifen.

Verfahren zum Ätzen der duch Formaldehydhydrosulfit nicht oder nur unvollkommen ätzbaren β-Naphthol-Azofarbstoffe aus α-Naphthylamin, β-Naphthylamin, Benzidin, Tolidin, Chloranisidin, p-Aminokresolbenzyläther, Dianisidin, p-Diaminoazobenzol, p-Aminobenzolazo-m-toluidin und anderer aromatischer Diaminobasen ähnlichen Typus, sowie der Färbungen mittels Benzopurpuridin 4 B, 10 B, Brillantdianilrot R, Toluylenorange der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 177 171) ist gekennzeichnet durch die Anwendung haltbarer Ketonhydrosulfitverbindungen in der Weise, daß man: I. diese Hydrosulfitverbindungen auf den mit vorstehend genannten Farbstoffen gefärbten Stoffen und Faserprodukten aufdruckt und die Ätzung durch Dämpfen bewirkt; II. Hydrosulfitätzfarben Ketone und Alkali zufügt und nach I zur Anwendung bringt; III. zur Erzeugung von Buntätzfarben den nach I und II bereiteten Druckfarben Farbstoffe zusetzt, welche der Einwirkung der Ketonhydrosulfitverbindungen widerstehen. — Es werden z. B. 460 g Ketonhydrosulfitverbindung von dem Titrewert 42 (1 g Substanz entspricht 42 cc einer Indigolösung von 15 g Indigo als Indigosulfosäure in 1 *l*) mit 540 g Gummiwasser lauwarm gelöst und auf mit α-Naphthylaminbordeaux gefärbten Baumwollstoff gedruckt. Nach gutem Trocknen wird 3 bis 5 Minuten im Mather-Platt-Schnelldämpfer bei 102 bis 104° gedämpft und dann gewaschen. Man erhält ein vollkommen reines Weiß.

Die Verwendung von Lithopon (Gemenge von Schwefelzink und Bariumsulfat) als Zusatz zu Hydrosulfitätzfarben zur Erzielung eines reinen und haltbaren Ätzweiß auf gefärbten Woll- und Halbwollstoffen der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 166 717). Auf den zu ätzenden Stoff wird die folgende Druckfarbe aufgedruckt: Hydrosulfit NF 400 g (Hydrosulfit-Formaldehyd, Titer 50), Gummiwasser 1:1 200 g, Lithopon 250 g,

Albuminwasser 1 : 1 140 g, Ammoniak 10 g. Nach dem Drucken wird 5 Minuten im Mather-Platt gedämpft, bis der gewünschte Effekt erreicht ist; wenn nötig, wird kalt gesäuert.

Verfahren zum Färben pflanzlicher wie tierischer Textilmaterialien mit Schwefelfarbstoffen der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 173 685) ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Färben in Gegenwart von Salzen reduzierend wirkender organischer Säuren, wie Ameisensäure, Milchsäure u. dgl., vornimmt. Man löst 1,6 k Katigenschwarz TG extra mit 2,4 k kristallisiertem Schwefelnatrium in Wasser auf und setzt diese Lösung dem Färbebade (2 hl Wasser) zu, setzt 4 k Kochsalz nach und gibt hierzu noch eine Lösung von 0,6 k calcinierter Soda und 1,2 k technische Milchsäure. Hierauf geht man mit 10 k Halbwolle bei etwa 60° ein, färbt bei dieser Temperatur eine Stunde lang und färbt dann zweckmäßig zuerst in Wasser und dann in schwachem Essigsäurebade. Man kann die Wollfaser noch in üblicher Weise durch Übersetzen auf frischem Bade mit einem sauren Wollschwarz auf Nuance bringen. — Ersetzt man im obigen Beispiel die Halbwolle durch Halbseide, so ist es zweckmäßig, bei 90° zu färben. — Oder man löst 1 k Katigendunkelblau R extra mit 2 k kristallisiertem Schwefelnatrium in Wasser auf und setzt diese Lösung dem Färbebade (2 hl Wasser) zu, setzt 4 k Kochsalz nach und gibt hierzu noch eine Lösung von 0,1 k calcinierter Soda und 0,4 k 90proz. Ameisensäure. Hierauf geht man mit 10 k Chappseide ein, färbt bei 90° eine Stunde lang aus und verfährt dann weiter, wie im vorigen Beispiel beschrieben. — Man verfährt in analoger Weise bei Verwendung anderer Schwefelfarben, anderer Textilstoffe oder anderer Salze reduzierend wirkender organischer Säuren.

Zum Färben und Wasserdichtmachen von Pflanzenfaserstoffen werden nach H. Noerdlinger (D. R. P. Nr. 179 698) zu der im Hauptpat. (J. 1905, 402) beschriebenen 15proz. Imprägnierlösung 10 Proz. einer Lösung von 5 k Benzopurpurin in 10 hl Wasser hinzugegeben. In dieser Flotte wird sodann der Stoff so lange bei 50 bis 60° umgezogen, bis das gewünschte Rot erreicht ist. Sodann wird der Stoff, ohne zu spülen, getrocknet und im übrigen nach dem Verfahren des Hauptpatentes weiter behandelt. — Es ist selbstverständlich, daß die Menge des zuzusetzenden Farbstoffes abhängig ist von der Tiefe der gewünschten Nuance. Die auf diese Weise erhaltenen Färbungen haben sich infolge der wasserabstoßend und schützend wirkenden Fettschicht als sehr wasserecht herausgestellt. — Anstatt den Farbstoff der Imprägnierflotte zuzusetzen, kann man den Farbstoff auch den zur Imprägnierung dienenden Stoffen direkt einverleiben. Als Beispiel hierfür sei folgende Zusammenstellung aufgeführt: 30 k Paraffin, 15 k Stearinsäure, 40 k einer 10proz. wässerigen Lösung eines direkt ziehenden Farbstoffes, 10 k Ammoniak. Von diesem Präparat werden 15 Proz. in Wasser emulgiert und der Stoff in dieser Lösung imprägniert bez. gefärbt und im übrigen wie oben behandelt.

Verfahren zur Erzielung von Melange-, Vigoureux-, Buntweberei- und Druckeffekten auf wollenen und halbwollenen Geweben von H. Giesler (D. R. P. Nr. 168 985) ist dadurch gekennzeichnet, daß die mit mechanischen Reserven zu bedruckenden Gewebe vorher mit Alkalien behandelt bezw. bedruckt werden, wodurch ein Ausfärben bei niedriger Temperatur ermöglicht und somit einer Beschädigung der mechanischen Reserven vorgebeugt wird. — Auf diesem Wege können auch alle Arten von Melange-, Vigoureux- und Buntwebereieffekten erzielt werden, indem als Druckmuster entsprechende Dessins, Gründelmuster, kleine Streifen, Pünktchen, sich kreuzende ganze oder gebrochene Linien o. dgl. gewählt werden. Das Bedrucken der Gewebe kann entweder auf nur einer oder auf beiden Seiten erfolgen. — In gleicher Weise wie auf Geweben kann man die mechanischen Reserven auch auf Kammzug und Wollgarn zur Anwendung bringen, indem man das betreffende Material ganz oder teilweise mit Alkalien tränkt oder bedruckt, hernach die Fettreserven aufdruckt, und schließlich, sei es nun vor oder nach dem Vorweben, die so präparierten Materialien bei niedriger Temperatur färbt.

Fixieren des Indanthrens. Nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 167 077) werden die durch Verschmelzen von β-Amidoanthrachinon mit Kalilauge entstehenden Farbstoffe, die im Handel unter dem Namen Indanthren bekannt geworden sind, beim Aufdruck auf Baumwollstoff in der Weise fixiert, daß man auf das Gewebe den Farbstoff mit Eisenvitriol und Zinnchlorür aufdruckt, durch Natronlauge passiert und hierauf den Stoff auf 1 bis 2 Stunden in verdünnte Schwefelsäure einlegt. Bei der Ausführung dieser Druckvorschrift hat sich ergeben, daß man ungleichmäßige Resultate erhält, indem die Drucke nur selten eine klare, meistens aber sehr trübe Nuance zeigen, wobei auch das Weiß nicht immer von genügend reiner Beschaffenheit ist. Es wurde nun gefunden, daß man diese Betriebsunsicherheit des Druckverfahrens dadurch umgeht, daß man den mit Indanthren, Eisenvitriol und Zinnchlorür bedruckten Stoff nach dem Passieren durch Natronlauge und Spülen durch eine verdünnte Oxalsäurelösung nimmt. Dadurch werden stets lebhafte, klare Drucke und ein tadellos reines Weiß erzielt.

Verfahren zur Erzeugung von Anilinschwarz auf tierischen und Gemischen aus tierischen und pflanzlichen Fasern und den daraus dargestellten Waren von F. T. Könitzer (D. R. P. Nr. 175 451) ist dadurch gekennzeichnet, daß diese mit Ferricyankalium, Ferrocyankalium oder ähnlichen Eisen-, Mangan-, Chrom-, Nickel-, Kupfer-, Kobalt-, Uran-Cyan-Verbindungen, Nitroprussidnatrium u. s. w. und Säure vor oder nach dem Vergrünen (Oxydieren) gefärbt werden, wodurch sie die Eigenschaft annehmen, sich nach dem Chromieren oder Dämpfen gleichmäßig echtschwarz zu färben. — Zum Ansieden der Wolle bez. der Wolle in Halbwolle werden etwa 5 k Ferricyankalium oder ebensoviel Ferricyanammonium, oder Ferricyannatrium, oder irgend eines der genannten Cyanidsalze, 6 k Schwefelsäure 66° B. und etwa

20 bis 30 hl Wasser für 100 k Wolle verwendet, und es wird wie bei dem sogenannten Kaliblaufärben der Wolle verfahren. Da es jedoch genügt, wenn die Wolle nur hellblau gefärbt ist, so braucht man obige Vorschrift nicht genau innezuhalten, sondern kann auch etwas geringere oder größere Mengen anwenden. Aus diesem Grunde braucht man sich bei Anwendung der oben an zweiter, dritter u. s. w. Stelle genannten Cyanverbindungen nicht an die äquivalenten Mengen zu halten, sondern kann auf 6 Proz. Schwefelsäure ebenfalls 5 Proz. der betreffenden Cyanverbindung anwenden. — Die Anilinschwarzbeize enthält die für Baumwolle üblichen Mengen an salzsaurem Anilin, chlorsaurem Natron, Chlorammonium, Kupfervitriol und Wasser, also z. B. 170 g salzsaures Anilin, 45 g chlorsaures Natrium, 3 g Salmiak und 4 g Kupfervitriol auf einen Liter Beizflüssigkeit. — Die gut imprägnierte Ware wird ausgeschleudert oder ausgerungen und durch Hängen bei 33 bis 35° vergrünt (oxydiert). — Das Chromierungsbad besteht aus einer Lösung von etwa 20 bis 25 g Natriumbichromat und 0,75 g Schwefelsäure 66° B. in 1 *l* Wasser. — Dann folgt Waschen und Trocknen.

Ausführungsbeispiel.

1. Beizen mit Anilinschwarzbeize der obengenannten Zusammensetzung.
2. Vergrünen (Oxydieren).
3. Ansieden der Wolle mit 5 Proz. Ferricyankalium und 6 Proz. Schwefelsäure 66° B.
4. Entwickeln mit Natriumbichromat.
5. Waschen und Trocknen.

Ausführungsbeispiel.

1. Ansieden der Wolle mit 5 Proz. Ferricyankalium und 6 Proz. Schwefelsäure 66° B.
2. Beizen mit Diphenylschwarzbase I (nach Vorschrift der Farbwerke Höchst).
3. Trocknen auf der Cylindertrockenmaschine.
4. Dämpfen auf dem Cylinder.
5. Waschen und Trocknen.

Ausführungsbeispiel (für reinwollene Ware).

1. Ansieden mit 5 Proz. Ferricyankalium und 6 Proz. Schwefelsäure 66° B.
2. Beizen mit Anilinschwarzbeize.
3. Vergrünen.
4. Entwickeln durch Dämpfen im Mather-Platt-Schnelldämpfer.
5. Waschen und Trocknen.

Je reiner das Anilinsalz ist, desto schöner wird das Schwarz; die übrigen aufgeführten organischen Basen liefern ein verschieden nuanciertes Schwarz; ebenso entstehen verschiedene Nuancen des Schwarz bei Verwendung verschiedener Cyanverbindungen.

Verfahren zur Erzeugung erhabener reliefartiger, waschechter Muster auf Geweben, insbesondere aus pflanzlichen Faserstoffen, von R. Homberg und M. J. Poznanski (D. R. P. Nr. 177 979) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Muster in die Gewebe einpreßt und gleichzeitig oder darauffolgend den Fond des Gewebes mit denselben zusammenziehenden Mitteln behandelt. — Dem

Gewebe wird zunächst auf dem Gaufrierkalander, dessen eine Preßwalze das Muster erhaben und dessen andere dasselbe vertieft enthält, das Muster eingepreßt. Hierbei werden an den Stellen, wo das Muster entsteht, Kette- und Schußfäden durch den Zug und den Druck verlängert. Die so erhaltene erhabene Pressung ist jedoch nicht widerstandsfähig gegen die Einwirkung des Wassers, Waschlauge u. s. w. Um nun die erforderliche Widerstandsfähigkeit zu erzielen, benetzt man die nicht erhabenen Stellen, also den Fond, mit starker Natronlauge u. s. w., indem man z. B. das Gewebe mit der Rückseite über eine mit starker Natronlauge u. s. w. benetzte Walze streichen läßt. Die Lauge wird am besten mit einem Verdickungsmittel, z. B. Dextrin, verdickt, um ihr Auslaufen in die erhabenen Stellen des Gewebes zu verhindern. Dann wird die Ware gründlich gespült und die erhabenen Stellen treten nunmehr scharf hervor, indem der Fond des Gewebes durch die Einwirkung der Lauge stark eingegangen ist. Die so erhaltene Ware mit reliefartigen Mustern zeichnet sich durch große Beständigkeit der Muster gegen die Einwirkung von Feuchtigkeit, Wasser, Waschlaugen u. s. w. selbst bei Kochtemperatur aus. — Den gleichen Effekt erzielt man, wenn man die erhabenen Stellen der Ware nach dem Pressen auf dem Gaufrierkalander mit einer Reserve gegen die Einwirkung der Lauge schützt. In diesem Falle kann man das ganze Gewebe durch die Lauge passieren lassen und nachher die Ware degummieren. — Auf besonders einfache und für den praktischen Betrieb geeignete Weise gelingt die Erzielung von reliefartigen Mustern dadurch, daß man auf die nicht vertieften Stellen der Gaufrierwalze, die das Muster vertieft eingearbeitet enthält, die Lauge event. mit einem Verdickungsmittel aufträgt. Beim Passieren des Gewebes durch den Gaufrierkalander werden dann die nicht erhaben eingepreßten Stellen des Gewebes mit der Lauge durchtränkt und gehen ein, wodurch derselbe Effekt erzielt wird wie mittels der Ausführungsform I. Zweckmäßig werden die mit Lauge zu benetzenden Stellen der Walze fein graviert, um mehr von der u. U. verdickten Lauge aufnehmen zu können. — Eigenartige Effekte zeigen sich beim Färben der so hergestellten Ware, indem sich der mit Lauge behandelte Fond dunkler anfärbt als die erhabenen, nicht von der Lauge betroffenen Stellen, wodurch man helle erhabene Muster auf dunklem Grund erhält. Weiße erhabene Effekte auf farbigem Grund erhält man dadurch, daß man dem das Gewebe zusammenziehenden Mittel geeignete Farbstoffe zusetzt. Ebenso lassen sich sehr interessante und wertvolle Effekte dadurch erzielen, daß man nur die erhabenen Stellen gegen die Kratzen einer Rauhmaschine laufen läßt, wodurch nur diese Stellen eine leichte Decke von aufgerauhter Faser bekommen.

Verfahren zur Herstellung seidenähnlicher Effekte von A. Fraenkel und L. Lilienfeld (D. R. P. Nr. 171450) ist gekennzeichnet durch die Anwendung von Molybdäntrioxyd als Pigment. Zur Ausführung des Verfahrens wird möglichst feines, kristallisiertes bez. sublimiertes Molybdäntrioxyd mit einem gelösten, ge-

eigneten Fixiermedium vermischt und die so entstandene Druck- bez. Auftragmasse dazu verwendet, um die betreffende Unterlage von Hand oder Maschine damit zu bedrucken oder ganz zu decken. Das ganz bedeckte oder bedruckte Material (Stoff, Papier, Leder u. s. w.) wird in der Mansarde oder auf heißen Walzen oder durch Verhängen getrocknet und je nach der Wahl des Pigmentträgers in bekannter Weise fertiggestellt. Zur Erhöhung bez. Verbesserung des Effektes kann man das ganz gedeckte oder bedruckte Material der Wirkung eines Friktions- oder Seidenfinish- oder Gaufrierkalanders oder einer Presse unterwerfen. — 950 Teile einer 5- bis 10proz. alkoholischen Lösung eines möglichst farblosen Harzes oder Celluloids werden mit 50 Teilen fein verteilten, glänzenden Molybdäntrioxyds innig vermischt und die so entstandene Mischung von Hand oder Maschine auf das Arbeitsgut aufgedruckt oder aufgetragen. Die Fertigstellung erfolgt in bekannter Weise. Das hierzu zu verwendende Molybdäntrioxyd wird durch eine derart geleitete Sublimation hergestellt, daß sie ein sehr fein verteiltes, trotzdem aber seinen vollen Glanz besitzendes Sublimat ergibt.

Verfahren zur Erzeugung von seidenähnlichen glänzenden Effekten auf Gewebe, Papier u. dgl. von L. Lilienfeld (D. R. P. Nr. 175 664) ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Material mit einer gefärbten oder ungefärbten Lösung von Cellulose oder Cellulosederivaten, z. B. Nitrocellulose (Cellulosenitraten), Celluloid, Viscose, Celluloseacetaten u. s. w., in Mischung mit fein gepulvertem, gefärbtem oder ungefärbtem Glimmer bedruckt oder ganz überzieht und in bekannter Weise fertig macht. — 100 Teile einer 15proz. Lösung von Nitrocellulose (Cellulosenitrat, Pyroxylin, Kollodiumwolle u. s. w.) in einem geeigneten Lösungsmittel (z. B. Amylacetat, Butylacetat u. s. w.), der noch eine kleine Menge eines geschmeidig machenden Mittels (z. B. Ricinusöl, Glycerin u. s. w.) zugesetzt werden kann, werden mit 8 bis 10 Teilen fein gepulvertem Glimmer innig vermischt. Mit der so entstandenen Auftragmasse wird (von Hand oder mittels Maschine) die betreffende Unterlage (Stoffe, Papier u. s. w.) bedruckt oder ganz bedeckt und in der Mansarde auf gewärmten Walzen oder durch Verhängen getrocknet. Das bedruckte Material kann schließlich noch auf gewöhnlichen oder auf Seidenfinish- oder Gaufrierkalandern oder durch Pressen fertig gemacht werden. — Oder man verfährt ebenso, nur mit dem Unterschiede, daß man die Lösung der Kollodiumwolle vor oder nach Eintragen des Glimmers mit einem spritlöslichen Farbstoffe, z. B. Irisamin u. s. w., färbt. Fügt man zu der Kollodiumwolle eine entsprechende Farbstofflösung tropfenweise zu, so ist man leicht im stande, durch Abtupfen eine beliebig gewünschte Nuance zu treffen. Beispiele für Viscose u. s. w. ergeben sich nach obigem von selbst. Man kann auch den Glimmer in gefärbtem Zustande verwenden.

Verfahren zur Herstellung von Ätzreserven unter Küpenfarbstoffen auf mittels Hydrosulfiten ätzbaren Färbungen von P. Ribbert (D. R. P. Nr. 176 426) ist dadurch gekennzeichnet, daß

man auf die Färbung eine Hydrosulfitätze aufdruckt, die neben Hydrosulfiten gleichzeitig den darüberzudruckenden Küpenfarbstoff reservierende Metallsalze, wie Bleisulfat, schwefligsaures Blei, Bleiacetat, Zinkacetat, Zinksulfat, Aluminiumacetat, Chromacetat u. s. w., enthält, worauf nach Aufdruck des Küpenfarbstoffes in bekannter Weise gedämpft und gewaschen wird. — Will man z. B. Weiß neben Gelb als Ätzreserve drucken, so nimmt man für Weiß eine Ätzreserve, welche keine Bleisalze, sondern andere Metallsalze als Reservierungsmittel enthält. Eine vollständig echte Blauätzreserve wird erhalten, indem man Beizenfarbstoffe, die gegen Hydrosulfit widerstandsfähig sind, und sich schon durch kurzes Dämpfen (3 Minuten) mit Metallsalzen (Beizen) fixieren, z. B. Chromoglauzin VM Teig (Höchst), den Ätzreserven zugibt. Dabei erhält man Grün durch Hinzufügung solcher Farbstoffe zu einer Bleiätzreserve und nachheriges Chromieren. — Zur Herstellung dieser Artikel druckt man auf Färbungen, die mittels Farbstoffen hergestellt sind, die sich durch Hydrosulfite ätzen lassen, wie z. B. Paranitranilinrot, wie solches durch Kuppeln von β-Naphthol und diazotiertem Paranitranilin auf der Faser hergestellt wird, diese Ätzreserven auf. Nach dem Trocknen überdruckt man mit einem Küpenfarbstoff z. B. Indanthren, Flavanthren u. s. w. und trocknet. Sodann wird 3 Minuten bei 103° im Mather-Platt gedämpft, dann wäscht man und chromiert, falls eine Gelb- oder Grünätzreserve resultieren soll. Alsdann wird gut geseift.

Beispiele von Ätzreserven.

1. Ätzreserve mit Bleisalzen.

Britishgum	100
China Clay oder gebrannte Stärke . .	60
Wasser	140
Gummilösung 1 : 1	30 bis 60
Hydrosulfit NF Höchst	300 „ 350

Auf dem Wasserbade erhitzen, bis genügend Wasser verdampft ist und das Ganze gut dick geworden ist. Alsdann kalt rühren.

Hinzugeben:

Bleisulfatpaste	200 bis 300
Bleiacetat	180 „ 200

Man läßt die Druckfarbe längere Zeit stehen, alsdann wird gut gemahlen.

2. Weißätzreserven ohne Bleisalze.

Britishgum	100 g
China Clay oder gebrannte Stärke . .	60 „
Wasser	140 „
Gummilösung	30 bis 60 g
Hydrosulfit NF Höchst	250 „ 350 „

Auf dem Wasserbade erhitzen, bis gut dick.

Einrühren in Schwefelzink (frisch gefällt), Lithopon oder eine Kombination von diesen beiden 250 bis 350 g. Auf dem Wasserbade erhitzen, bis wieder gut dick.

Hinzugeben:

Zinkacetat	60 bis 120 g
Essigsaure Tonerde 8 Proz.	40 „ 80 cc

Längere Zeit stehen lassen, alsdann gut mahlen.

3. Blauätzreserve.

a) Druckfarbe.

Britishgum	80
Gebrannte Stärke	40
Wasser	110
Gummilösung 1 : 1	20 bis 40
Hydrosulfit NF Höchst	180 „ 220

Auf dem Wasserbade erhitzen, bis gut dick, sodann abkühlen.

Hinzugeben:

Bleisulfat	200 bis 250
Schwefligsaures Blei frisch gefällte Paste	100 „ 120
Bleiacetat	100 „ 120
Chromoglauzin Stamm	160 „ 250

Längere Zeit stehen lassen, alsdann mahlen.

b) Chromoglauzin Stamm.

Britishgum	68 bis 95
Wasser	60 „ 85
Gummilösung 1 : 1	20 „ 27

Auf dem Wasserbade erhitzen, bis gut dick, abkühlen.

Mit Gummilösung einstellen auf	132 bis 180
Chromoglauzin in VM Teig (B. A. S. F.)	10 „ 25
Grünes Chromacetat	18 „ 45
	160 bis 250

Beispiel von Überdruckfarben.

1. Indanthren-Überdruckfarbe.

a) Verdickung.

Gummilösung 1 : 1	200
Dextrin	80
Natronlauge 40° Bé.	400
	680

b) Druckfarbe.

Verdickung	540 bis 410
Festes Ätznatron	0 „ 50
Rongalit B (B. A. S. F.)	280 „ 320
Indanthren S Teig (B. A. S. F.)	180 „ 220
	1000 bis 1000

Druckfarbe mahlen.

2. Flavanthren-Überdruckfarbe.

a) Verdickung.

Dextrin	200
Kaolin	150
Wasser	300
Festes Ätznatron	350
	1000

b) Druckfarbe.

Verdickung	540 bis 460
Rongalit B	330 „ 370
Flavanthren Teig (B. A. S. F.)	130 „ 170
	1000 bis 1000

Druckfarbe mahlen.

Die Druckfarben müssen so hergestellt werden, daß man einen genügend steifen Papp erhält, der die bei Reservierungen erforderliche Deck- und Schutzkraft besitzt. Deshalb müssen die Ätzreserven, bevor sie gedruckt werden, möglichst zweimal 24 Stunden stehen, und werden erst dann in der Mühle gut gemahlen. Die Druckfarben sind gut haltbar, verlieren auch nach mehreren Tagen nicht ihre Ätzkraft. — Das Drucken der Ätzreserven geschieht entweder mit Modeln (Perrotinen) oder Kupferwalzen, die mit tiefer Pappgravur versehen sind, wie sie beim Blaudruckpappartikel verwendet werden. Dabei müssen die Ätzreserven für Perrotinendruck weniger dick als jene für Kupferwalzendruck sein, und für letztere richtet sich die Zusammensetzung der Ätzreserven auch wieder nach der Tiefe der Gravur. — Das Überdrucken mit den Überdruckfarben hat wegen deren starker Alkalität mit seichten Walzen zu geschehen, da sonst keine klaren Farben erzielt werden. Daher müssen besonders noch diese Überdruckfarben nach der Tiefe der Gravuren eingestellt werden. Das Dämpfen wird im Mather-Platt-Schnelldämpfer vorgenommen. Man dämpft 3 bis $3^1/_2$ Minuten bei 103 bis 106°. Dabei ist es sowohl für die Entwickelung der Überdruckfarbe als auch im besonderen für die Wirkung der Ätzreserven notwendig, die besonders beim Dämpfen von Küpenfarbendrucken erforderlichen Vorsichtsmaßregeln genau zu beobachten. Der Dampf darf nicht zu trocken sein, er muß die richtige Temperatur haben, und es darf keine Luft in den Dampfapparat eintreten können. Bei den Buntätzreserven, die Farbstoffe enthalten, welche durch Hydrosulfit in Leukobasen umgewandelt werden, hat das Waschen nach dem Dämpfen der Entwickelung der Farben wegen erst nach einiger Zeit ($^1/_2$ Stunde) zu geschehen. Die Ware bleibt dann noch so lange im Wasser (fließenden) liegen, bis der Farbstoff der Buntätzreserve vollständig entwickelt ist. Erst dann wird geseift. — Das Seifen geschieht bei 60 bis 80° während 2 bis 3 Minuten. Es ist dies ein Haupterfordernis, wenn klare Überdruckfarben erhalten werden sollen.

Verfahren zur Erzeugung von echtem Braun in der Färberei und Druckerei von H. Schmid (D. R. P. Nr. 176 062) ist gekennzeichnet durch Oxydation von stark abgestumpftem, eventuell ganz entsäuertem, salzsaurem p-Phenylendiamin oder auch Homologen und Isomeren, durch Chlorate und Spuren von Vanadiumsalzen vermittels Hängen oder Dämpfen, wobei die Vanadiumverbindungen entweder unmittelbar der Klotzbrühe bez. Druckfarbe zugesetzt oder vor dem Färben bez. Drucken auf den Stoff aufgebracht werden. — Das Weiß- und Buntätzen der erzielten Färbungen in Prudhommescher Weise erfolgt durch Aufdruck stark reduzierend wirkender, namentlich Hydrosulfit (als solches oder in Form seiner beständigen Verbindungen, wie Hydrosulfit NF, Hyraldit, Rongalit u. s. w.) enthaltender Reserven und nachheriges kurzes Dämpfen, wobei für Bunteffekte ebensowohl Anilintanninfarben wie unlösliche, mit Albumin fixierbare Pigmentfarben (Lackfarben) zur Verwendung kommen können. — 20 g p-Phenylendiamin

werden in etwa 250 cc heißem Wasser gelöst, mit 450 cc kaltem Wasser verdünnt, dann 1,5 g Rongalit C, sowie eine Lösung von 20 g chlorsaurem Natron in 50 cc Wasser und eine Lösung von 20 g Chlorammonium in 50 cc Wasser zugegeben. Dann werden 30 bis 40 cc Brechweinstein-Glycerinlösung zugesetzt und es wird mit kaltem Wasser auf 1 *l* gestellt. Zum Schluß gibt man noch 0,015 g Ammoniumvanadat zu. Die Brechweinstein-Glycerinlösung kann z. B. in folgender Weise erhalten werden: 40 g Brechweinstein werden gelöst in 620 cc heißem Wasser und 340 g Glycerin.

Verfahren zur Hervorbringung widerstandsfähiger Druckmuster auf Geweben von Seitz & Cp. (D.R.P. Nr. 176016) ist dadurch gekennzeichnet, daß auf diese in nicht appretiertem Zustand das Muster in einer aus Lack, geschmolzenem Kolophonium, Schweinefett, Teer und pulverisiertem Farbstoff bestehenden Druckfarbe aufgebracht und alsdann das so bedruckte Gewebe zwecks Festlegung des Farbstoffs trockener Wärme ausgesetzt wird.

Verfahren zur Erzeugung von Blauholz-Einbad-Schwarz auf tierischen Fasern von W. Zänker (D. R. P. Nr. 172 662) ist gekennzeichnet durch die Verwendung von Ferriammoniumoxalat allein oder mit Kupferoxalat in neutralem oder saurem Bade mit oder ohne Zusatz von neutralen Salzen sowie Teerfarbstoffen, unter eventueller Nachbehandlung der erhaltenen Färbungen mit Bichromat oder anderen oxydierenden Mitteln. — Die bei vergleichsweisen Ausfärbungen auf Strangwolle benutzbaren Mengen von Farbstoff und Beize sind z. B. die folgenden:

1.

3	Proz.	Blauholzextrakt fest,
1/2	„	Gelbholzextrakt fest,
2	„	Naphthylaminschwarz BB (Casella),
5	„	Eisenvitriol,
3	„	Kupfervitriol,
2 1/2	„	Oxalsäure.

2.

3	Proz.	Blauholzextrakt fest,
1/2	„	Gelbholzextrakt fest,
2	„	Naphthylaminschwarz BB (Casella),
20	„	Ferri-Kupfer-Ammoniumoxalat,
5	„	Essigsäure.

Nach Beendigung des Färbeprozesses zeigt das Färbebad der Ausfärbung 1 eine erhebliche Menge eines schwarzen Niederschlages, bestehend aus dem unlöslichen Blauholz-Eisenoxydul-Farblack. Der sehr geringe Niederschlag in dem Färbebade von 2 erweist sich unter dem Mikroskope als nur aus ganz kurzen gefärbten Wollfasern bestehend. Der in Bad 1 zurückgebliebene schwarze Niederschlag ist eine Doppelverbindung von Ferrooxalat mit dem Farbstoff des Blauholzes. Einer erneuten Auflösung durch das kochende Färbebad und neuen Mengen von Oxalsäure ist der Niederschlag nicht mehr zugänglich, während die klare

tiefschwarze Lösung des gebrauchten Färbebades von 2 noch erhebliche Mengen wertvollen Farbstoffes enthält. Man benötigt daher bei einer weiteren Benutzung des Färbebades 2 weit geringerer Mengen von Farbstoff als bei dem alten Verfahren. Bei weiterer Benutzung des Färbebades 1 unter erneuten Farbstoffzusätzen tritt dagegen allmählich eine derartige Anhäufung des schwarzen Niederschlages ein, daß es später ganz unmöglich ist, auch nur einigermaßen reine und nicht schmutzende Färbungen zu erhalten. — Wenn auch die Waschechtheit bei dem alten Verfahren wie bei dem neuen Verfahren eine durchaus befriedigende ist, so erhält man doch nach dem neuen Verfahren mit viel größerer Sicherheit ein reines und klares Weiß. Auch die Seifenlauge wird nur schwach angefärbt, während sie bei 1 tiefschwarz gefärbt erscheint. In sehr starkem Maße zeigt sich dieser Unterschied naturgemäß im Großbetriebe und bei fortlaufender Benutzung der Färbebäder. Die größere Reibechtheit der Färbung 2 gegenüber 1 läßt sich mit Leichtigkeit an diesen Ausfärbungen feststellen. — Ferner hat es sich gezeigt, daß der Färbeprozeß günstig beeinflußt wird, wenn man dem Färbebade ein neutrales Salz, z. B. Bittersalz, Glaubersalz, Kochsalz, Ammoniumsulfat u. s. w., zugibt. Auch hat es sich als notwendig erwiesen, das Bad durch Zusatz einer kleinen Menge einer organischen oder anorganischen Säure, z. B. Essigsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure, Weinsäure u. s. w., schwach sauer zu erhalten. — Neben den Pflanzenfarbstoffen, wie Blauholz, Gelbholz, Quercitron u. s. w., können selbstverständlich auch solche Teerfarbstoffe verwendet werden, welche Wolle in saurem bez. schwachsaurem Bade anfärben, wie z. B. Naphthylaminschwarz, Alizarinschwarz, Orange II, Säuregrün, Sulfoncyanin u. s. w. Werden besonders echte, namentlich säureechte Färbungen verlangt, so wählt man in erster Linie Teerfarbstoffe mit beizenfärbenden Eigenschaften. Die Gegenwart des Blauholzfarbstoffes sichert den so hergestellten Schwarzfärbungen den gewünschten tiefschwarzen und blumigen Schein. Durch Nachbehandlung mit Chromfluorid oder Kaliumbichromat kann den geeigneten Färbungen eine erheblich größere Echtheit erteilt werden. Vor allem werden dem so nachbehandelten Blauholzschwarz die Eigenschaften des sogenannten Chromschwarz erteilt. Es ist überhaupt dem Färber in die Hand gegeben, durch geeignete sachkundige Kombination praktisch sehr mannigfache Resultate zu erzielen.

Verfahren, um Färbungen und Drucke mit basischen Farbstoffen lichtechter zu machen, der Anilinfarben- und Extrakt-Fabriken vorm. J. R. Geigy (D. R. P. Nr. 169923), ist dadurch gekennzeichnet, daß man sie einer Nachbehandlung mit Glykose und einem Kupfersalz unterzieht. — Ausfärbungen auf tanningebeiztem Stoff von Kristallviolett, Methylviolett, Setocyanin, Setoglaucin, Türkisblau, Malachitgrün, Viktoriablau, Fuchsin, Chrysoidin u. s. w. werden mit einer Lösung von 33 g Glykose, 4 g Kupfersulfat in 1 *l* Wasser imprägniert und getrocknet. — Bei fertigen Farblacken aus basischen Farbstoffen wird direkt zur Druck- oder Aufstrichfarbe eine Lösung von

Glykose und Kupfersulfat zugefügt. — Zum Nuancieren von Schwefelfarbstoffen übersetzen dieselben Anilinfarben-Fabriken (D. R. P. Nr. 175077) Färbungen derselben nach dem Kupfern und Chromieren mit Chromfarbstoffen. 100 k Baumwollgarn werden unter Zusatz von 5 k kristallisiertem Schwefelnatrium, 5 k calcinierter Soda, 40 g calciniertem Glaubersalz im Liter Bad mit 10 k Eclipsbraun B, eine Stunde bei etwa 90° ausgefärbt, gespült und auf einem frischen Bade bei etwa 90° 1/2 Stunde mit 2 k Chromkali, 2 k Kupfervitriol, 3 k Essigsäure nachbehandelt. Hierauf wird gespült und die so grundierte Baumwolle auf einem frischen Bade mit Eriochromrot B übersetzt, was in der Weise geschieht, daß man einer neuen Färbeflotte 200 bis 500 g Eriochromrot B (bez. die nötige Farbstoffmenge) gut gelöst zusetzt, mit der grundierten Baumwolle eingeht, 1/4 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur darin umzieht und alsdann bis auf 50° wärmt, spült und trocknet.

Verfahren zur Erzeugung einer gleichmäßigen Blauschwarzfärbung auf mit Zinn (oder anderen Metallen), Phosphorsäure und Kieselsäure beschwerter Seide mittels Blauholzschwarz von J. Knup (D. R. P. Nr. 171864) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Seide nach ihrer Beschwerung mit dem Metall, Phosphorsäure und Kieselsäure, aber vor der Gerbstoffbehandlung, mit holzessigsaurem Eisenoxydul behandelt wird. Zur Erzeugung einer blauschwarz gefärbten Seide mit 20 bis 25 Proz. Beschwerung wird die abgekochte (entbastete) Seide in ein kaltes Chlorzinnbad von 20° Bé. eingebracht und eine Stunde darin belassen, dann gewaschen und in ein Bad von phosphorsaurem Natron von 5° Bé. bei 60° eingelegt, nach einer Stunde herausgenommen, gewaschen, hiernach wieder eine Stunde lang in ein kaltes Chlorzinnbad von 28° Bé. eingebracht, nach dem Waschen eine Stunde lang in dem Bad von phosphorsaurem Natron von gleicher Stärke und Temperatur wie oben umgezogen und dann nach dem Waschen in ein auf 30° erwärmtes Bad von 10 k Essigsäure auf 100 k Seide eingebracht. Hiernach wird die Seide in einem Bad von holzessigsaurem Eisenoxydul von 4° Bé. bei gewöhnlicher Temperatur eine Stunde lang umgezogen, dann abgerungen und nun 1/2 bis 3 Stunden in Tücher eingewickelt liegen gelassen. Je länger man die Seide liegen läßt, desto blauer wird das Schwarz. Die Seide wird dann gewaschen und nun 2 Stunden lang in einem Bad behandelt, das 75 Proz. (berechnet auf das Seidengewicht) Gambir, 50 Proz. Gelbholzextrakt und 35 Proz. Blauholzextrakt (flüssig) enthält und auf 65° erwärmt ist. Aus diesem Bad gelangt die Seide nach dem Waschen in ein auf 40° erwärmtes Bad von 30 Proz. Blauholzextrakt und 45 Proz. Seife. Dieses Bad wird langsam erwärmt, bis der gewünschte Blauton erreicht ist. Dann wird die Seide gewaschen und mit 1 Proz. kristallisierter Citronensäure und 1 Proz. Olivenöl aviviert. — Zur Erzeugung von Blauschwarz bei einer Beschwerung von 50 bis 60 Proz. wird lediglich die Behandlung mit Chlorzinn und phosphorsaurem Natron, wie sie im vorhergehenden Beispiel

zweimal vorgenommen wurde, ein drittes Mal wiederholt und dann die Seide in gleicher Weise, wie oben angegeben, weiter behandelt. — Nach der Behandlung mit holzessigsaurem Eisen können statt 75 Proz. auch 100 Proz. Gambir verwendet werden. — Die erzielten Blauschwarzfärbungen sind besonders wertvoll, weil die erzeugte Färbung bei gleichzeitiger hoher Beschwerung der Seide eine vollkommen gleichmäßige ist. Zudem ist das neue Verfahren bedeutend billiger und weniger zeitraubend als die bisher bekannten.

Verfahren zur Erhöhung der Intensität von Blauholzfärbungen von Lepetit, Dollfus & Gansser (D. R. P. Nr. 173332) ist gekennzeichnet durch einen Zusatz löslicher Magnesiumsalze, besonders Magnesiumsulfat, zu dem Blauholzextrakte selbst oder zu den Farbbädern. — Für Schwarz auf Wolle beizt man mit 3 Proz. saurem chromsauren Natrium, 3 Proz. Kupfersulfat, 1 Proz. Schwefelsäure. Man färbt mit $7^{1}/_{2}$ Proz. trockenem Blauholzextrakt aus. — Für Schwarz auf Baumwolle bereitet man ein kurzes Bad mit 5 Proz. trockenem reinen Blauholzextrakt vom Gewichte der Baumwolle, geht kochend heiß ein, zieht 1 Stunde um und läßt über Nacht die Baumwolle im Bade. Am Morgen ringt man aus, zieht $^{1}/_{2}$ Stunde um in einem kalten Bade mit etwa $2^{1}/_{2}$ Proz. Kupfersulfat (vom Gewicht der Baumwolle), spült, ringt aus, geht wieder in das heiße Blauholzbad zurück, läßt sie dort 1 Stunde, ringt aus, behandelt wie vorher mit Kupfersulfat, färbt wieder 1 Stunde unter Zusatz von 1 Proz. calcinierter Soda, ringt aus und zieht $^{1}/_{2}$ Stunde in einer kalten Eisenvitriollösung. Schließlich färbt man noch $^{1}/_{2}$ Stunde unter Zusatz von 1 Proz. Seife. In den beiden angeführten Beispielen erhält man durch Zusatz von 15 bis 20 Proz. Magnesiumsulfat (vom Gewichte des Blauholzes) bedeutend dunklere Färbungen. — Die Zunahme der Intensität der Färbungen entspricht je nachdem etwa 10 bis 12 Proz. und mehr der angewendeten Menge Blauholzextrakt. Die Zunahme rührt augenscheinlich nicht etwa allein von einem besseren Ausziehen des Färbebades her, sondern dürfte auf einer Bildung von Doppellacken aus den anderen Beizen mit dem Magnesiumsulfat beruhen. Die erwähnte Intensitätsvermehrung ist als bedeutend anzusehen. — Die Vermehrung der Intensität der Färbungen des Blauholzes kann man auch erreichen, wenn man das Magnesiumsulfat nicht dem Blauholzbade zugibt, sondern bereits mit dem Blauholzextrakte selbst vermischt. Der Zusatz kann bei der Extraktion des Holzes vorgenommen werden oder nach der erfolgten Extraktion vor oder bei dem Eindampfen. Es kann auch der fertige Extrakt mit Magnesiumsulfat vermischt werden. Der Extrakt bleibt vollkommen klarlöslich und zeigt die im Handel erwünschte kristallinische oder pulverige Beschaffenheit.

Verfahren zum Drucken oder Färben von Baumwolle und anderen pflanzlichen Faserstoffen mit direkt ziehenden oder substantiven Farbstoffen von The Calico Printer's Association (D. R. P. Nr. 168156) ist dadurch gekennzeichnet, daß man entweder vor oder nach dem Bedrucken bez. Färben unlösliche Magnesiumver-

bindungen, insbesondere Magnesiumhydroxyd, auf der Faser niederschlägt. Das Verfahren besteht darin, daß man die Baumwollware o. dgl. durch Klotzen oder Pflatschen mit einer Lösung eines geeigneten Magnesiumsalzes imprägniert, wofür besonders Magnesiumsulfat wegen seiner Billigkeit geeignet ist. Die Konzentration der Lösung wechselt nach dem Tone der zu erzielenden Färbung; für mittlere Töne lassen sich mit einer Lösung von etwa 1,12 spez. Gew. gute Resultate erzielen; für dunklere Töne verwendet man eine stärkere, für hellere eine verdünntere Lösung. Nach der Imprägnierung der Ware mit der Lösung des Magnesiumsalzes wird, wenn nötig, getrocknet; um das Magnesium als Hydroxyd auf der Ware niederzuschlagen, verwendet man ein geeignetes alkalisches Fällungsmittel, beispielsweise eine Natronlauge von 1,06 spez. Gew., wenn zum Imprägnieren ein Magnesiumsalzlösung von 1,12 spez. Gew. benutzt wurde. Bei Verwendung des Magnesiumsalzes einer flüchtigen Säure (Magnesiumacetat, Magnesiumformiat, Magnesiumsulfit) kann man die Fixierung des Hydroxyds durch Dämpfen oder ein entsprechendes Verfahren vornehmen. Um eine andere unlösliche Magnesiumverbindung als Magnesiumhydroxyd zu bilden, verwendet man irgend ein geeignetes Fällungsmittel, bei dessen Anwendung ein unlösliches Magnesiumsalz entsteht; beispielsweise kann man bei Anwendung einer Magnesiumsalzlösung von 1,12 spez. Gew. eine Natriumsilikatlösung von etwa 1,08 spez. Gew. anwenden. — Nachdem man die Ware, wenn erforderlich, gewaschen und getrocknet hat, färbt oder druckt man mit direkt ziehenden oder substantiven Farbstoffen in irgend einer der für Kattundruck bekannten Weisen. — Man kann auch die Ware zuerst in bekannter Weise mittels substantiver Farbstoffe färben oder drucken und dann erst die Imprägnierung und Fixierung der Magnesiumbeize, wie oben beschrieben, vornehmen. — Es hat sich gezeigt, daß Magnesiumhydroxyd die besten Resultate gibt, daß aber auch andere unlösliche Magnesiumverbindungen immer noch bessere Resultate geben als die bisherigen Verfahren.

Verfahren, um unter Verwendung von Metallpulvern auf Gewebe aufgedruckten Mustern das Aussehen eingewebter Muster von nichtmetallischem oder schwachmetallischem Glanze zu geben, der Englischen Wollenwaren-Manufaktur (D. R. P. Nr. 174554), besteht darin, daß die Gewebe nach dem Bedrucken mittels gebeizter Preßwerkzeuge mit Feinlinien oder Feinkörpergravuren gepreßt werden.

Druckverfahren zur Erzielung von perlmutterglanzartigen Wirkungen auf Geweben aus Baumwolle, Wolle, Seide oder gemischten Faserstoffen von E. Joly (D. R. P. Nr. 165555) ist dadurch gekennzeichnet, daß auf den weißen oder in beliebiger Weise vorgefärbten Grund schattenartig verlaufende Grundmuster, z. B. Streifen, und dann diese kreuzende andersfarbige Grundmuster aufgedruckt werden.

Verfahren zur Erzielung von Glanzmustern auf Geweben durch Bedrucken derselben mit farblosen oder gefärbten Nitro-

celluloselösungen von A. Samuel (D. R. P. Nr. 165 557) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Gewebe vor dem Bedrucken mit der Nitrocelluloselösung gründlich angefeuchtet bez. mit Wasser durchtränkt werden.

Verfahren zum Fixieren und Ätzen von Farbstoffen auf Geweben durch Dämpfen im offenen Dämpfer von E. Simon und J. B. Weckerlin (D. R. P. Nr. 174 536) ist dadurch gekennzeichnet, daß das Dämpfen der Gewebe in einem mit hochgespannten Dampf erwärmten Raum vorgenommen und dem Dämpfraum dabei eine den üblichen Temperaturen (etwa 104 bis 108°) gegenüber wesentlich höhere Temperatur erteilt wird.

Vorrichtung zur Erzeugung eines seidenartigen Glanzes auf Stoffbahnen durch Pressung von W. J. Pope (D. R. P. Nr. 167 930) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche des Preßwerkzeuges mit einer Riffelgravur versehen ist.

Verfahren zum Färben von Haaren der Akt.-Ges. für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 178 295) ist dadurch gekennzeichnet, daß man dieselben mit Lösungen von Salzen der Pyrogallolsulfosäure in Gegenwart oder Abwesenheit überschüssiger Alkalien oder oxydierender Mittel behandelt. Zum Färben von menschlichem Haar wird z. B. 1 Teil Pyrogallolsulfosäure in 15 Teilen Wasser unter Zusatz von 1 Teil calcinierter Soda aufgelöst. Mit dieser Lösung wird das vorher vom Fett durch Auswaschen möglichst befreite Haar befeuchtet und die Lösung auf dem Haar eintrocknen gelassen. Nach mehreren Stunden wird das Haar durch Spülen und Waschen von der überschüssigen Farblösung befreit. Die erhaltene Färbung ist ein schönes rötliches Braun. Die Bildung der Farbe kann durch Zusatz von Oxydationsmitteln, wie z. B. Wasserstoffsuperoxyd, zu der Farblösung beschleunigt werden.

Verfahren zur Herstellung einer zur Imprägnierung geeigneten, gegen Wasser und Chemikalien beständigen Masse, von Mönnig & Cp. (D. R. P. Nr. 167 168), ist dadurch gekennzeichnet, daß in geschmolzenem Carnaubawachs Alaun mit oder ohne Zusatz von Ölen oder Füllmitteln gelöst wird. Das Verfahren besteht darin, daß Carnaubawachs bis wenig über den Schmelzpunkt erwärmt und der geschmolzenen Masse Alaun in zweckmäßig gepulvertem Zustande unter Umrühren zugesetzt wird. Der Alaun löst sich in ziemlich bedeutender Menge in dem geschmolzenen Carnaubawachs. Die Menge des Alaunzusatzes kann zwischen 5 Proz. und der zur vollständigen Sättigung erforderlichen Menge schwanken. Die Lösung kann mit oder ohne Einwirkung von Druck erfolgen. Die so erzielte Masse läßt sich gießen und beliebig formen. Sie kann mit oder ohne Zusatz beliebiger Füllmittel als wasser- und chemikalienfester Kitt Verwendung finden. Taucht man in die geschmolzene Masse Stoff, Papier, Pappe, Holz, Gewebe oder Geflechte beliebiger Art und Form ein oder bestreicht sie mit der Masse, so durchdringt die Masse die Stoffe nach Art einer Imprägnation, und

nach dem Erkalten und Erhärten sind alsdann die Stoffe bez. Gegenstände, ohne im Aussehen oder der Form wesentlich verändert zu sein, gegen Wasser und Chemikalien beständig. Wesentlich ist, daß dieses Verfahren der Imprägnation auf den behandelten Stoffen oder Gegenständen keine äußerlich merkbaren Zeichen der Imprägnationsmasse hinterläßt, sondern ohne jedes Abschaben und Verputzen die Gegenstände sofort gebrauchsfertig sind. Doch können die imprägnierten Gegenstände auch zur Erzielung besonderer Effekte noch bekannten Appretur-, Walzungs- und Glättungsverfahren ausgesetzt werden.

Verfahren zur Herstellung von Waschblaupapier und anderen zum Nuancieren der Wäsche geeigneten Papieren von T. Zeunert (D. R. P. Nr. 177 204) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Papiere mit einer zuckerhaltigen Farbstoffschicht versehen werden.

Verfahren der Farbenfabriken. Den Rundschreiben, Musterkarten u. s. w. der Farbenfabriken seien folgende Angaben entnommen. (Vgl. J. 1905, 441.)

Die Badische Anilin- und Sodafabrik beschreibt die Verwendung von Rongalit. Für Indigodruck ist z. B. das Druckverfahren mit Rongalit C einfacher als das Glukoseverfahren und billiger als der Indigodruck mit Indigosalz:

Druckfarbe für:	Dunkelblau Teile	Mittelblau Teile	Hellblau Teile
Alkalische Verdickung . . .	1000	1000	1000
Indigo rein B. A. & S. F. 20proz.	200	100	20
Rongalit C	110	50	9

Alkalische Verdickung für Dunkelblau:

60 g dunkelgebr. Stärke oder Britishgum,
20 „ Weizenstärke,
200 „ Wasser,
400 „ Natronlauge 45° Bé.

Alkalische Verdickung für Mittel- und Hellblau:

240 g Gummiwasser 1 : 1,
60 „ Dextrin,
300 cc Natronlauge 45° Bé.,
20 „ Terpentinöl.

Nach dem Druck trocknen, 2 bis 3 Minuten dämpfen, spülen, seifen. (Vgl. S. 424.)

L. Casella & Cp. geben für Kristallviolett 10 B folgende Druckvorschriften:

Für helle Töne:

5 bis 10 g Farbstoff werden gelöst in
564 bis 544 cc Wasser,
100 „ Essigsäure 6° Bé.,
6 „ Weinsäurelösung 1 : 1,
300 g Britishgum zugeben.
Nach dem Aufkochen läßt man erkalten und fügt
25 bis 50 „ Tanninessigsäure hinzu.
1 k

Für tiefe Töne:

20 bis 25	g	Farbstoff werden gelöst in
222 bis 192	cc	Wasser,
150	„	Essigsäure 6° Bé.,
8	„	Weinsäurelösung 1 : 1,
500	g	saure Stärketragantverdickung.
		Nach dem Aufkochen läßt man erkalten und gibt
100 bis 125	„	Tanninessigsäure 1 : 1 hinzu.
1	k	

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron. Thioxinschwarz Go und 3 Bo geben dem Anilin-Oxydationsschwarz ähnliches Schwarz. 4 B gibt Blauschwarz, Ro Tiefschwarz mit rötlichem Stich. Sämtliche Farbstoffe gehen sehr gleichmäßig auf und neigen nicht zum Bronzieren. Die Färbungen sind durch vorzügliche Echtheitseigenschaften ausgezeichnet. Die Färbungen können mit Chloratätze weiß geätzt werden. — Für gewöhnlich ist eine Nachbehandlung der Färbungen mit Chromkali und Essigsäure nicht notwendig; wird sie aus irgend einem Grunde angewendet, so erfährt dadurch die ohnedies vorzügliche Echtheit noch eine weitere Steigerung. Die Thioxinschwarz sind zum Färben von loser Baumwolle, Vorgespinst, Cops, Kreuzspulen, Garn und Stückware sehr gut geeignet. — Für Jigger z. B. bereitet man ein Stammbad für 1 hl Flotte bestehend aus:

1) 1	k	Thioxinschwarz Go,	2) 1 1/2	k	Thioxinschwarz 4 B,
3	„	Schwefelnatrium krist.,	3	„	Schwefelnatrium krist.,
1/2	„	Soda calc.,	1/2	„	Soda calc.,
1/2	l	Türkischrotöl.	1/2	l	Türkischrotöl.

Diesen Stammbädern werden noch folgende Zusätze gegeben, welche als konstant beim Arbeiten auf laufenden Bädern gelten.

1) 4	Proz.	Thioxinschwarz Go,	2) 6	Proz.	Thioxinschwarz 4 B,
8	„	Schwefelnatrium krist.,	6	„	Schwefelnatrium krist.,
1	„	Soda calc.,	1	„	Soda calc.,
1 1/2	„	Türkischrotöl.	1 1/2	„	Türkischrotöl.

Das Flottenverhältnis ist 1 : 4 bis 1 : 5. Das Färben geschieht im schwach kochenden Bade während 8 bis 10 Durchzügen. Nach dem Färben wird die Ware gut abgequetscht und gründlich gespült.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. Diamantblauschwarz R liefert ein violettstichiges Blauschwarz; es wird hauptsächlich zum Nuancieren von anderen Schwarz oder zum Abdunkeln von Blau gute Dienste tun. Diamantblauschwarz T gibt ein schönes Tiefschwarz. Beide Farbstoffe eignen sich zum Echtfärben von Kammzug, loser Wolle, Web- und Strickgarnen, sowie auch für stückfarbige Herrenstoffe. Diamantblauschwarz R und T sind, mit essigsaurem Chrom fixiert, sehr gut für den Vigoureux-Druck zu verwenden; besonders in Mischung mit Diamantgrün B oder SS erhält man schöne Schwarzmelangen.

Färbungen von Naphthylaminschwarz 10 B zeigen eine schöne blauschwarze Nuance mit etwas grünstichiger Übersicht. Der

Farbstoff eignet sich besonders zum Färben von Damen- und Herrenkonfektionsstoffen, Hüten und verschiedenen Wollgarnen. Weiße Baumwolleffekte in Wollstücken werden nicht angefärbt. Außer als Selbstnuance kann Naphthylaminschwarz 10 B hervorragend zum Nuancieren der übrigen Naphthylaminschwarz-Marken verwandt werden. Es zieht in neutralem Glaubersalzbade auf Wolle ziemlich gut auf und ist daher auch in Kombination mit Benzidinfarben zum Färben von halbwollenen Stücken recht brauchbar. Zum direkten Druck auf Wollgewebe ist Naphthylaminschwarz 10 B sehr gut zu verwenden. Sauer aufgedruckt ergibt es ein schönes blaustichiges Schwarz, das sich durch Zusatz von etwas Orange leicht nach Tiefschwarz nuancieren läßt. Die Drucke sind sehr gut waschecht. Naphthylaminschwarz 10 B eignet sich ferner vorzüglich zum Färben von Federn; mit 8 bis 10 Proz. erhält man ein schönes Blauschwarz. Wolle färbt man je nach der Ware mit 5 bis 7 Proz. Naphthylaminschwarz unter Zusatz von

10 Proz. Glaubersalz krist.,
3 bis 5 „ Essigsäure
oder
10 Proz. Glaubersalz krist.,
5 bis 10 „ Weinsteinpräparat.

Man geht bei 50 bis 70° in das Bad ein und gibt die angegebenen Säuremengen auf mehrere Male zu. Die Flotte wird klar ausgezogen. — Federn färbt man unter Zusatz von 5 Proz. Schwefelsäure nahezu kochend.

Naphthylaminschwarz 4 BN gibt ein volles Schwarz, 6 BN die schöne Nuance des Blauholzschwarz. Infolge der vortrefflichen Lichtechtheit und des guten Egalisierungs- und Durchfärbevermögens eignen sich beide Farbstoffe zum Färben von lichtechten Damen- und Herrenstoffen; ferner lassen sie sich auf carbonisiertem Material und in der Hutfärberei vorteilhaft verwenden. Besonders sind die Produkte überall da zu empfehlen, wo gute Dekaturechtheit beansprucht wird. Weiße Baumwolleffekte werden nicht angefärbt. Auch für das Färben von verschiedenen Garnen haben diese Naphthylaminschwarz wegen ihrer sehr guten Licht-, Schwefel- und guten Waschechtheit größeres Interesse. Mit Essigsäure oder oxalsaurem Ammoniak aufgedruckt, eignen sich Naphthylaminschwarz 4 BN und 6 BN vorzüglich für den Wollgewebe- und Wollgarndruck. Die Drucke zeichnen sich durch sehr gute Wasser- bez. Waschechtheit aus. — Dichtgewalkte Stoffe, feine Damentuche, Strichwaren und Garne färbt man z. B. mit 6,5 Proz. Naphthylaminschwarz unter Zusatz von

10 Proz. Glaubersalz krist.,
4 bis 10 „ Weinsteinpräparat,

Cheviot- und billige Konfektionsstoffe mit

10 bis 15 Proz. Glaubersalz krist.,
2 „ 5 „ Schwefelsäure.

Man geht bei 50 bis 70° in das Bad ein und setzt die angegebenen Säuremengen auf mehreremal zu. Bei carbonisierter, nicht entsäuerter Ware färbt man anfangs nur mit Glaubersalz und gibt die Säure später nach.

Säure-Chromschwarz RH ist wegen seines sehr guten Egalisierungsvermögens und der hervorragenden Echtheitseigenschaften zum Färben von Kammzug, loser Wolle, Web- und Strickgarn (auf Kufen oder Apparaten), sowie für Damen- und Herrenkonfektionsstoffe zu empfehlen; weiße Baumwolleffekte bleiben vollständig rein. Säure-Chromschwarz RH ist für den Druck auf Kammzug (Vigoureuxdruck) geeignet. Die mit essigsaurem oder mit Fluorchrom erhaltenen Marengos zeichnen sich durch sehr gute Walk- und Wasserechtheit aus. — Mit 4 oder 5 Proz. Farbstoff setzt man dem Bade 10 Proz. Glaubersalz krist. und 2 Proz. Schwefelsäure zu, geht mit der Ware bei 80° ein, treibt in 10 Minuten zum Kochen, gibt noch 1 bis 2 Proz. Schwefelsäure nach und kocht, bis das Bad ausgezogen ist. Hierauf wird je nach Tiefe der Färbung mit 1,5 bis 2 Proz. Chromkali 30 bis 40 Minuten kochend nachbehandelt. — Beim Färben auf Kupfer empfiehlt sich ein Zusatz von Rhodanammonium (ungefähr $^1/_4$ g auf 1 *l* Flotte).

Säurechromblau B liefert die besten Resultate nach der Einbadmethode, indessen läßt es sich auch auf Chromvorbeize färben. Nach der Einbadmethode gefärbt, gibt das Produkt ein grünstichiges Dunkelblau von außergewöhnlicher Pottingechtheit, hervorragender Walk- und guter Lichtechtheit. Der Farbstoff eignet sich vornehmlich zum Färben von echtfarbiger loser Wolle, Kammzug und Garnen für Buntwebeartikel bez. Herrenstoffe. Ferner wird es für stückfarbige Herren- und Uniformstoffe gut zu verwenden sein. Weiße Baumwolleffekte werden nicht angefärbt. — Für Vigoureux-Druck ist Säurechromblau B zur Erzielung von Blau- und Grau-Melangen sehr gut verwendbar. Man fixiert mit essigsaurem Chrom oder Fluorchrom; die Drucke mit Fluorchrom sind grüner und klarer. In Walk- und Wasserechtheit sind die Drucke sehr gut. — Für Einbadverfahren setzt man dem Bade 10 bis 20 Proz. Glaubersalz krist. und 1 bis 2 Proz. Essigsäure und den gelösten Farbstoff (z. B. 3 Proz.) zu, geht mit dem Material bei 60 bis 70° ein, treibt zum Kochen, kocht $^1/_2$ Stunde und gibt hierauf 1 Proz. Essigsäure zu.

Brillantreinblau färbt man unter Zusatz von Glaubersalz oder Kochsalz und event. Essigsäure; Soda ist zu vermeiden. Die neuen Farbstoffe dürften sich zur Erzielung ganz reiner Blautöne, die früher nur mit Hilfe von basischen Farbstoffen auf Tannin-Brechweinsteinbeize hergestellt werden konnten, für Futterstoffe, Flanelle oder andere Stückwaren vorzüglich eignen, ferner zum Färben von Garnen, die keiner besonderen Wäsche unterworfen werden. — Die Farbstoffe können sowohl mit Tannin als auch mit phosphorsaurem Natron auf Baumwollstoff gedruckt werden. Die Färbungen auf Baumwolle sind mit Rongalit C und Oxydationsätzen rein weiß ätzbar; Zinksalzätzen sind ohne Ein-

wirkung. Für Crêponeffekte (Mercerisation) sind Brillantreinblau G und 5 G sehr gut verwendbar.

Kaschmirgrün B wird auf Wolle sauer gefärbt; es gibt ein blaustichiges Dunkelgrün, das sich durch Mischen mit anderen sauren Farbstoffen nach Belieben nuancieren läßt. Weiße Baumwolleffekte werden nicht angefärbt. Der Farbstoff eignet sich hauptsächlich zum Färben von Damenstoffen, wie Kaschmir, Musseline u. dgl., entweder für Russischgrün oder auch als Mischfarbstoff für Olive und andere dunkle Töne. Weiter dürfte es zum Färben von Garnen dienen, an die in Bezug auf Waschechtheit keine gar zu hohen Anforderungen gestellt werden. Kaschmirgrün B ist auch für direkten Druck auf Wollgewebe und Seide verwendbar.

Diazobrillantorange G wird nach Art der Diazobrillantscharlach gefärbt und entwickelt. Es liefert einen schönen, vollen Orangeton von sehr guter Waschechtheit. Man kann dasselbe als Selbstfarbe oder auch in Kombination mit den Diazobrillantscharlach, Diazorubin, Diazobordeaux u. dgl. zum Nuancieren nach Gelb hin verwenden. Infolge seiner vorzüglichen Löslichkeit eignet es sich besonders zum Färben auf Apparaten für loses Material, Copse und Kreuzspulen, an die in Bezug auf Waschechtheit höhere Anforderungen gestellt werden. Der Farbstoff gibt auch auf Seide ein schönes Orange von guter Wasser- und Waschechtheit. — Diazobrillantorange G ist mit Rongalit C ätzbar; andere Ätzmittel wirken nicht. — Man färbt z. B. bei 4 Proz. Farbstoff unter Zusatz von 10 bis 20 Proz. Glaubersalz krist. und 2 Proz. Soda krist. (1 Proz. calc.) 1 Stunde kochendheiß. Hierauf wird gründlich gespült und auf kaltem Bade mit 1,5 bis 2,5 Proz. Natriumnitrit und 5 bis 7,5 Proz. Salzsäure 20° Bé. oder 3 bis 5 Proz. Schwefelsäure 60° Bé. $^1/_2$ Stunde diazotiert, gespült und wieder auf kaltem Bade mit 0,8 bis 1,5 Proz. Entwickler A $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde entwickelt, dann gespült, geseift und getrocknet.

Brillant-Benzoviolett. Hervorragend schöne Töne erhält man besonders auf mercerisiertem und gebleichtem Material. Außer der Schönheit der Färbung besitzen diese Brillant-Benzoviolett den weiteren Vorzug, in hellen und mittleren Ausfärbungen eine sehr gute Waschechtheit zu besitzen, die sie sogar zum Färben von Garnen für gewisse Buntwebeartikel geeignet macht. Ferner lassen sie sich zum Färben mercerisierter Stückwaren verwenden, von denen große Klarheit der Nuancen verlangt wird. Brillant-Benzoviolett 2 R und B sind für den direkten Druck heller, zarter Lila- bez. Violettöne auf mercerisierten oder gerauhten Baumwollstoffen sehr gut verwendbar. (Aufdruck mit phosphorsaurem Natron.) Brillant-Benzoviolett B liefert sowohl mit Rongalit C-Ätze als auch mit Zinkstaub und Zinnätzen ein sehr gutes Weiß. Die Marke 2 R ist nur mit Zinkstaub gut ätzbar. — Man färbt im allgemeinen unter Zusatz von 1 bis 2 Proz. Soda calc. und 10 bis 40 Proz. Glaubersalz krist. (5 bis 20 Proz. Kochsalz), indem man kochendheiß eingeht und hierauf ohne Dampf nachziehen läßt. — Beim Färben von

hellen Nuancen auf mercerisiertem Material setzt man vorteilhaft etwas Seife mit zu, geht bei niedriger Temperatur ein und erwärmt langsam; das Glaubersalz gibt man allmählich nach.

Schwarz auf Halbseide. Auf 1 *l* Flotte:

	I. Bad	II. Bad	III. und steh. Bad
Katigenschwarz T3B . .	10 g	5 g	3 g
„ TW extra	2 bis 4 „	1 bis 2 „	0,75 bis 1 „
Schwefelnatrium krist. .	12 „ 14 „	6 „ 7 „	3,75 „ 4 „
Kochsalz	40 „	10 „	8 „
Saures milchs. Natron .	24 „ 28 cc	12 „ 14 cc	7,5 „ 8 cc
Türkischrotöl	0,5 „ 1 „	0,25 „ 0,4 „	0,2 „ 0,3 „
Leim	0,5 g	0,25 „ 0,4 g	0,2 „ 0,3 g

Der Farbstoff wird mit der angegebenen Menge Schwefelnatrium wie üblich gelöst und dem Bade zugegeben. Dann setzt man das Kochsalz zu, kocht gut auf, stellt den Dampf ab und gibt das saure milchsaure Natron ganz langsam und unter ständigem Umrühren nach, kocht u. U. wieder auf und gibt zum Schluß Türkischrotöl und Leim zu. Letztere Zusätze haben den Zweck, die auf der Oberfläche schwimmende Bronze zu beseitigen. Je mehr man Leim zusetzt, um so blauer wird die Nuance; zuviel Leim vermindert das Aufziehen des Farbstoffs. — Man geht mit der Ware in die kochendheiße Flotte ein und läßt die Temperatur während des Färbeprozesses nicht unter 90 bis 80° sinken, färbt 1 bis $1^1/_4$ Stunden, quetscht möglichst gut ab und spült die Ware sofort, um das Bronzieren zu vermeiden, zuerst mit einem etwa 30 bis 40° warmen Spülbad, dem man auf 1 *l* Wasser 1 cc Türkischrotöl und u. U. 1 g Schwefelnatrium krist. zugesetzt hat, dann gründlich in kaltem Wasser, säuert mit Essigsäure ab, spült wieder kurz und behandelt schließlich in einem handwarmen Seifenbade.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Diphenylschwarz für Garndruck. Das rohe Garn wird mit Wasser während etwa 4 Stunden unter einem Druck von 3 bis 4 Atm. ausgekocht. Sodaauskochung ist unbrauchbar, da die Drucke auf solcher fließen. Nach dem Auskochen wird das Garn mit verdünnter Chlorkalklösung während 3 bis 4 Stunden gebleicht, dann gespült und im Wasser einige Zeit liegen gelassen. Sodann wird es auf ein verdünntes Ammoniakbad (2 *l* Salmiakgeist auf 100 k Garn) genommen, 2 Stunden darin stehen gelassen und bei etwa 40° gut gespült. Nach dem Spülen wird das Garn mit 2 k Weizenstärke und 1 k Dextrinwasser in etwa 10 hl Wasser auf 100 k Garn durch mehrmaliges Umziehen vorgestärkt, geschleudert und getrocknet. — Zum Drucken muß das Garn vollkommen trocken sein. Leicht fließende Dessins druckt man mit Vorteil auf vorgewärmtes Garn. — Nach dem Drucken muß das Garn in die etwa 40° warme Trockenkammer gehängt werden, bis es fast schwarz ist. Am besten läßt man zu diesem Zwecke das Garn über Nacht in der Trockenkammer hängen. Wenn das Schwarz fast vollkommen entwickelt ist, wird es zur besseren Fixierung während 15 Minuten ohne

Druck mit wenig Dampf im Kessel gedämpft. Dieses Nachdämpfen muß in allen Fällen, in denen Säurekochechtheit verlangt wird, vorgenommen werden. Ein Waschen der Drucke ist nicht unbedingt erforderlich, doch kann das Diphenylschwarz auch durch Waschen und Seifen fertig gestellt werden. Chromiert darf Diphenylschwarz nicht werden, da die Schönheit der Nuance darunter leidet. — Z. B. für Perldruck:

Stammfarbe A:

In 2400 g Stärkeverdickung und
1000 „ Tragant (60 bis 100 g im l je nach Qualität) wird die abgekühlte Lösung von
{ 300 „ Diphenylschwarzbase I in
{ 1000 cc Essigsäure 8° Bé. möglichst rein und
{ 350 „ Milchsäure 50proz. eingerührt.

Stammfarbe B:

In 2400 g Stärkeverdickung und
1000 „ Tragant (60 bis 100 g im l) werden
140 cc Aluminiumchlorid 30° Bé.,
20 „ Kupferchlorid 40° Bé. und die abgekühlte Lösung von
{ 250 g chlorsaurem Natron in
{ 1000 cc heißem Wasser eingerührt.
Kurz vor Gebrauch wird die Stammfarbe B in A eingetragen, auf
10 k eingestellt und umgezogen.

Stärkeverdickung:

{ 2000 g Weizenstärke,
{ 2000 cc Essigsäure 6° Bé. möglichst rein und
{ 8000 „ Wasser kochen, abkühlen auf
10 k einstellen.

Druckverfahren für Ledergelbbase 3G neben Diphenylschwarzbase I gedruckt:

40 g Ledergelbbase 3 G werden in
134 „ Essigsäure 6° Bé.,
30 „ Acetin,
6 „ Weinsäure und
30 „ Glycerin durch Erwärmen gelöst, in
600 „ saure Stärke eingerührt und
160 „ essigsaure Tanninlösung 1 : 1 hinzugefügt.
1000 g

Diphenylschwarz:

A. { 300 g saure Stärke,
30 „ chlorsaures Natron,
60 cc Wasser,
35 g Diphenylschwarzbase I in
130 cc Essigsäure 6° Bé. und
45 g Milchsäure, 50proz., lösen. }

B. { 300 g saure Stärke,
17 „ Aluminiumchlorid 30° Bé.,
10 „ Schwefelkupfer in Teig, 30proz.,
14 „ Cerchlorid 43° Bé.,
59 cc Wasser. }
1000 g

Vor dem Gebrauch B in A einrühren.

Hydrosulfit NF konz. spezial zum Ätzen von Naphthylaminbordeaux:

Naphtholgrundierung für Bordeaux:

250 g β-Naphthol,
200 cc Natronlauge, 40° Bé.,
500 „ kochendes Wasser lösen und langsam einrühren die Mischung von
500 g Tragantschleim 60 : 1000,
50 „ Paraseife PN,
8500 cc Wasser.
10 l

Entwickelungsbad:

92 g α-Naphthylaminsalz S, pulv., werden sehr gut angeteigt mit
2000 cc kaltem Wasser und
100 g Schwefelsäure, 66° Bé., und
2000 „ Eis zugefügt. Hierauf läßt man unter Rühren bei etwa 0° langsam einfließen
260 cc Nitritlösung (290 g im l). Nach 1/4stündigem Stehen wird filtriert und vor Gebrauch
300 g essigsaures Natron zugesetzt und auf
10 l eingestellt.

Ätzweiß:

250 g Hydrosulfit NF konz. spezial werden mit
150 „ Wasser und
50 „ Glycerin durch Erwärmen bei 50° gelöst und eingerührt in
550 „ Stärke-Tragantverdickung.
1 k

Für mehrfarbige Drucke, bei denen das Weiß verquetscht wird, oder bei sehr feinen Dessins auf dunklen Färbungen ist die Menge des Ätzmittels entsprechend zu erhöhen. — Zur Bereitung der Buntätzen wird der Farbstoff mit Wasser, Glycerin, Stärke-Tragantverdickung und Alkohol vermischt und bis zur Lösung erwärmt. Nach gutem Erkalten setzt man langsam Äthylweinsäure, Tanninlösung, Türkischrotlösung und zum Schluß das in Gummiwasser gelöste und abgekühlte Hydrosulfit zu.

	Ätzgelb	Ätzblau	Ätzgrün
Auramin konz.	20 g	— g	24 g
Thioninblau GO	— „	6 „	6 „
Wasser	40 „	194 „	70 „
Glycerin	50 „	50 „	50 „
Stärke-Tragantverdickung	350 „	350 „	350 „
Äthylweinsäure 14° Bé.	20 „	20 „	20 „
Alkohol	50 „	— „	50 „
Wässerige Tanninlösung 1 : 1	80 „	30 „	80 „
Natron-Türkischrotöl, 50proz.	50 „	50 „	50 „
Hydrosulfit NF konz. spez.	170 „	150 „	150 „
Gummiwasser	170 „	150 „	150 „
	1 k	1 k	1 k

Stärke-Tragantverdickung:

750 g Weizenstärke,
3250 „ Wasser,
6000 „ Tragant 60 : 1000
1 k (sehr gut verkochen).

Nach dem Aufdrucken der Ätzfarben wird 3 bis 5 Minuten im Mather-Platt bei 100 bis 102° gedämpft, gewaschen und geseift. Wenn nicht geseift wird, so genügt auch eine Passage durch warmes Wasser von gründlichem Waschen. Buntätzen erfordern vor dem Waschen und Seifen die Anwendung eines Brechweinsteinbades.

Kalle & Cp. Färbeverfahren für Thioindigorot. Zur Darstellung der Hydrosulfit-Stammküpe werden

50 k Thioindigorot B Teig mit
200 *l* Wasser verrührt und hierauf
250 „ Hydrosulfit 16° Bé. zugesetzt, auf 35 bis 40° erwärmt und nach ½stündigem Rühren
10 „ Natronlauge von 40° Bé. oder 15 k Soda calc. in
100 „ Wasser gelöst zugesetzt. Man rührt bis die Reduktion vollendet, d. h. bis der Farbstoff mit gelber Farbe in Lösung gegangen ist und verdünnt mit Wasser auf
1000 *l*

Nach 12 Stunden wird die klare Küpe, soweit dieselbe nicht direkt verwendet wird, zur Aufbewahrung in Korbflaschen oder in Fässer gefüllt. — Ansatz einer Hydrosulfitküpe von 1000 *l*: In die Färbeküpe bringt man 993 *l* Wasser von 20 bis 25° für Färbung Nr. 1 bez. 980 *l* Wasser von 20 bis 25° für Färbungen Nr. 2 bis 5, hierauf 3 bis 5 *l* Hydrosulfit 16° Bé., rührt um und fügt 7 *l* der Stammküpe für Färbung Nr. 1 bez. 20 *l* für Färbungen Nr. 2 bis 5 hinzu. Dann rührt man leicht durch, läßt etwa ½ Stunde stehen und beginnt dann mit dem Färben. Für den laufenden Betrieb ergänzt man die Farbeküpe mit entsprechenden Mengen der Stammküpe. Von Zeit zu Zeit fügt man Hydrosulfit und geringe Mengen Natronlauge bez. Soda zu, um die Färbeküpe in der richtigen Zusammensetzung zu erhalten. — F. Erban (Färbz. 1906, 138) lobt das Verfahren (vgl. S. 471).

Farbwerk Mühlheim vorm. Leonhardt & Cp. Basische Farbstoffe für Baumwolldruck:

10 bis	60 g	basischer Farbstoff werden in
180 „	70 „	Wasser,
100 „	60 „	Essigsäure 6° Bé.,
	20 „	Weinsäurelösung 1 : 1,
	20 „	Glycerin 28° Bé. und
	20 „	Acetin gelöst, hinzu
650 „	600 „	heiße Verdickung SA; nach dem Erkalten
60 „	150 „	essigsaure Tanninlösung 1 : 1.
	1000 g	

Wolldruckschwarz B:

100 g Farbstoff,
300 „ Britishgum,
460 „ Wasser und
100 „ Essigsäure 6° Bé. kochen; hinzu, wenn lauwarm
20 „ chlorsaures Natron,
20 „ oxalsaures Ammoniak.

Sonstige Verfahren. Das Verhalten von pflanzlichen und tierischen Faserstoffen zu Metallsalzlösungen untersuchte W. Schellens (Inaug.-Diss. Straßburg).

Beizfähigkeit metallischer Beizen. Nach P. Heermann (Färbz. 1906, 343) ist es keineswegs gleichgültig, in welchem Lösungsmittel eine bestimmte Beize sich vorfindet; die Beizfähigkeit einer Beize wird, abgesehen von Konzentration, Temperatur, Basizität, auch von dem Lösungsmittel mit bestimmt. Von den technisch in erster Linie in Frage kommenden Zusätzen (Alkohol und Glycerin) vermag ersteres in geringeren Mengen nur wenig Einfluß zu üben, während das Glycerin sehr stark beizhindernd wirkt.

Die Bildung der Azofarbstoffe auf der Faser besprach E. J. Mueller auf den Intern. Kongreß in Rom (Färbz. 1906, 202). Er findet, daß die Fixierung der auf der Faser erzeugten Azofarbstoffe hervorgerufen wird: erstens durch die Adhäsion des Naphthols an der Faser und durch sein Eindringen in dieselbe, zweitens durch die Bildung des Farbstoffs im Innern der Faser selbst und durch seine kolloidale Natur. Ferner daß die Fettkörper mit dem Azofarbstoff kolloidale Verbindungen eingehen, daß diese Verbindung den Farbton mehr oder weniger ändert, daß sie besser absorbiert ist und daß sie besser an der Faser adhäriert als der nicht an Fett gebundene Azofarbstoff.

Fleckenbildung beim Bleichen. Nach Trotman (J. Chemical 1905, 267) entstehen auf gebleichten Waren durch Bildung von harzsaurer Magnesia und harzsaurem Kalk Flecken, wenn harzhaltige Seife und hartes Wasser verwendet wurden.

Fleckenbildung durch Reduktion des Farbstoffes wurde nach K. Schimke (Färbz. 1906, 137) veranlaßt durch den Zinngehalt des Bleimantels der Schleuder.

Rostflecke in Stückwaren, welche mit Chlorzinklauge appretiert waren, entstehen nach W. Thomson (J. Chemical 1906, 157) durch Rostbildung am Webstuhl, wenn das Chlorzink Chlorate enthält. Zwei Proben von Chlorzinklösung, wie sie zum Appretieren verwandt wird, enthielten:

	I	II
$ZnCl_2$	44,63	44,94
ZnO	0,38	1,49
NH_4Cl	2,05	—
Na_2SO_4	1,27	Spur
$NaClO_3$	0,28	0,31
H_2O	51,36	53,26

Das Hellermachen und Abziehen von Färbungen bespricht W. Zänker (Färbz. 1906, 124). Darnach ist die Angabe von genauen Vorschriften oder gar eines Universalverfahrens zum Abziehen aller Farben vollständig ausgeschlossen. Es darf nicht vergessen werden, daß die Echtheit und Widerstandsfähigkeit der verschiedenen Färbungen eine grundverschiedene ist. Manche Farben weichen schon bei einer schwachsauren oder alkalischen Behandlung, oder doch einer ganz schwachen Oxydation oder Reduktion. Andere zeigen eine sehr große Widerstandsfähigkeit und Affinität zur Faser oder den darauf fixierten Metalloxyden, so daß es zur Zerstörung solcher Färbungen starker Mittel bedarf. Aber auch eine solche Behandlung muß stets so bemessen sein, daß die Struktur der Faser nicht leidet. Und ebenso wieder herrscht hier eine große Mannigfaltigkeit in dem Verhalten des sehr verschiedenartig zur Verarbeitung gelangenden Materials, die eingehende Berücksichtigung verlangt. Wenn man auch schließlich mit fast jedem Oxydations- oder Reduktionsmittel in saurer oder alkalischer Lösung eine Färbung heller machen kann, so ist doch nicht jede Zusammenstellung in der Praxis zum Abziehen geeignet. Es ist hierzu viel mehr notwendig, daß die farbzerstörende Wirkung eine möglichst große ist, die zerstörende Wirkung jedoch auf das Textilmaterial eine möglichst geringe. Ein bestimmtes Abziehverfahren wird daher immer nur für eine bestimmte Farbe und ein bestimmtes Textilmaterial gut geeignet sein.

Für das Abziehen gefärbter Stoffe sind nach E. Hibbert (J. Dyers 1906, 278) besonders die Hydrosulfite, ihre Formaldehydverbindungen und die Titanosalze wichtig.

Diastafor der Deutschen Diamaltgesellschaft findet nach A. Lohmann (Färbz. 1906, 158 u. 272) infolge seiner Stärke lösenden Eigenschaften in der Hauptsache zum Entschlichten von Waren oder aber auch als Zusatz von Appreturmitteln, die ja zum größten Teile aus Stärke oder stärkehaltigen Produkten hergestellt werden, Verwendung. Diastafor löst sich in warmem Wasser klar auf, und bietet vor dem noch vielfach gebräuchlichen Malzverfahren den Vorzug einfachster Anwendung.

Diastafor ist nach G. Tagliani (Z. Farben. 1906, 241) das beste Mittel zum Entschlichten roher Baumwollgewebe und -garne und zur Entfernung von Verdickungen von Druckware und Mitläufern.

Diastafor ist nach A. Schmidt (Färbz. 1906, 208) eine konzentrierte Lösung von Diastase. Man kann die Anpreisungen von Diastafor auf ihren wahren Wert zurückführen, indem man sagt, daß das Diastafor A ein neues, unter Umständen bequemes Hilfsmittel ist, das für verschiedene Zwecke der Appretur und Schlichterei gute Dienste leisten kann und dessen Verwendung davon abhängt, ob man eine bestimmte Appretur- oder Schichtwirkung billiger, sicherer und bequemer als mit den bereits zur Verfügung stehenden Mitteln herstellen kann.

Daß man „alle Arten von Schlicht- und Appreturmassen" mit Diastafor herstellen kann, entspricht aber nicht den Tatsachen.

Monopolseifenöl für Färbung und Avivage beschreibt G. Krüger (Färbz. 1906, 89 u. 109). — F. Erban (Z. Farben. 1906, 361) stellte, um den Druck von Alizarinfarben auf ungeölter Ware zu ermöglichen, eine Anzahl Verdickungen mit Monopolseife für Alizarinfarbendruck her; z. B. Verdickung V (sauer) wurde bereitet durch Verkochen von 50 g Weizenstärke, 150 g Tragantwasser (5proz.), angeteigt mit 725 cc Wasser und versetzt mit 6 cc Glycerin und 75 cc Essigsäure (50proz.), worauf in die noch warme Masse die heiße Lösung von 100 g Monopolseife und 5 g Saponin eingerührt und das Ganze auf 1200 g gestellt wurde. Die Verdickung blieb wochenlang homogen im Gegensatz zu solchen, bei denen die Monopolseife schon vor dem Verkochen zugesetzt wurde; sie eignete sich gut für Alizarindruck auf ungeölter Ware.

Zum Wasserdichtmachen von Geweben empfiehlt W. Thede (Färbz. 1906, 370) folgendes Verfahren. Man weicht die Stoffe in einem Bottich, welcher eine Lösung von reinem essigsauren Kalk von etwa 5° Bé. enthält, einen Tag lang ein, ringt sie nach dem Herausnehmen leicht aus und trocknet in einer Wärme von 60°. Hierauf werden die Stoffe, nachdem sie durch und durch trocken sind, in eine Lösung von Seife in Wasser (5:100) getaucht, ausgepreßt, gut getrocknet bei etwa 40° und darauf nochmals mit einer Lösung des reinen Calciumacetats behandelt, von der Flüssigkeit durch Abpressen befreit, gut getrocknet, dann ausgebürstet.

Eine Übersicht der vorgeschlagenen und verwendeten Appreturmittel gibt W. Massot (Färbz. 1906, 233).

Erschweren der Seide. Nach L. Braun (Färbz. 1906, 101) werden von Kettseide oder Organzin viel höhere Festigkeiten verlangt als von Trame. Die Erschwerung einer Organzin 30 bis 40 Proz. über pari ist bei hellen Farben um so verwerflicher, als dazu nur die schädlichen Metallsalze verwendet werden können, während bei dunklen Farben die fast unschädlichen Gerbstoffe zur Verwendung kommen. — Nachdrücklich ist auf die großen Unterschiede der verschiedenen Seidenarten bezüglich der Aufnahmefähigkeit von Erschwerungsstoffen hinzuweisen. Am günstigsten erweist sich bei Cuit in dieser Beziehung Japanseide, dann folgt italienische, nordchinesische, Shanghai-, dann Kanton-, Minchew- und schließlich Bengalseiden. Der Unterschied in der Erschwerung bei diesen verschiedenen Seidensorten beträgt bis zu 20 Proz. Nimmt man z. B. Japanseide und unterwirft sie demselben Erschwerungssatz wie Bengal, so kommt letztere 20 Proz. leichter heraus. Selbst bei derselben Seidensorte zeigen sich beim Erschweren nicht geringe Ungleichheiten. Hier kommt die Qualität der Seide, ob von der letzten Ernte oder von einer früheren, die mehr oder weniger sorgfältige Art der Zwirnung, schließlich der Feinheitsgrad in Betracht. — Auch in Deutschland braucht man eine viel größere Menge Seiden-

sorten als früher, so die kleinasiatischen Seiden, also Brousse, Syrie, dann Bengal und ungarische Seiden. Rechnet man hierzu die Mailänder, die Turiner, die Tiroler Seiden, die süditalienischen, französischen, spanischen, japanischen und chinesischen, die Kanton-, Minchew- und Bengalseiden, wovon jede wieder mindestens ein halbes Dutzend Qualitäten in Titer von 16 bis 60 Deniers aufweist, so hat man ungefähr ein Bild von dem Konglomerat, womit der Färber heute zu schaffen hat. — Bei dunklen Farben, wo ausschließlich Gerbstoffe bei der Erschwerung zur Verwendung kommen können, ist ein Satz von 20 bis 30 Proz. bei einem Titer von 18 bis 20 Deniers Organzin zulässig. Die Mitteltöne, bei welchen die sog. Charge mixte, also Gerbstoffe und Metallsalze, in Anwendung kommen, können von 10 bis 20 Proz. erschwert werden. — Schwarz nimmt in jeder Beziehung eine Ausnahmestellung ein. Die ausgedehnte Verwendung von Gerbstoffen (Catechu) und Blauholz setzt den Färbe- und Erschwerungsprozeß auf eine ganz andere Grundlage. In der Seidenbuntfärberei geht der Erschwerungsprozeß dem Ausfärben der Seide voraus. Bei Schwarz können die Erschwerung und die Färbung nicht voneinander getrennt werden. Man hat es hier nicht mehr in der Hand, in Bezug auf den Ton später irgend welche Änderungen zu treffen. — Die zwei großen Gruppen Blauschwarz und Tiefschwarz sind voneinander zu trennen. Man nimmt heute in Blauschwarz (superieur) so helle Töne, daß sie in der Durchsicht beinahe an Marine heranreichen. Die Seiden müssen 4 bis 5 verschiedene Bäder passieren, ehe die gegewünschte helle Nuance erreicht ist. Man sollte daher bei Kettseide in Blauschwarz unter keinen Umständen über eine Erschwerung von 40 bis 50 Proz. hinausgehen, und hierzu muß mindestens ein Titer von 20 Deniers gebraucht werden. — Tiefschwarz färbt man heute in Organzin bis zu einer Erschwerung von 110 bis 120 Proz. über pari; bis vor etwa 10 Jahren war 60 Proz. die Grenze. Untersuchungen haben ergeben, daß das Volumen des Fadens lange nicht entsprechend der höheren Erschwerung zunimmt. Sonst müsse ein 120 Proz. erschwerter Seidenfaden doppelt so dick sein als ein 60 Proz. erschwerter; das ist aber bei weitem nicht der Fall. Man kann sagen, daß 40 Proz. über pari die Grenze darstellt, bis zu welcher ein Seidenfaden im ungefähren Verhältnis zur Erschwerung an Volumen zunimmt. Mit der höheren Erschwerung wird diese Zunahme immer geringer, so daß sie bei 120 Proz. nur $^1/_3$ bis $^1/_4$ größer ist als bei 60 Proz. Wird diese hohe Erschwerung dennoch angewendet, so ist dazu eine gute, festgedrehte Kettseide zu nehmen, nicht unter 22 bis 24 Deniers. — Bei der zu Souple bestimmten Seide wird ihr durch passende Behandlung nur ein ganz geringer Teil ihres Bastes entzogen, um den Faden in einen für das Färben und Verarbeiten geeigneten Zustand zu versetzen. Durch das Souplieren wird der bis dahin harte und geschlossene Faden offen gemacht, er quillt auf und wird geschmeidig. Man verwendet die zu Souple gefärbte Seide meist zum Einschlag für Gewebe, um ihnen Dicke und Hand zu geben, besonders für grain und failleartige, überhaupt gerippte

Stoffe und für Moirés. — Bei Souple wird der Faden viel weniger angegriffen als bei Cuit. Man hat daher die Souple-Erschwerung bei Band- und Passementrie-Artikeln schon bis zu 500 Proz. über pari getrieben, so daß, wenn man 1 k zur Färberei gibt, dafür 5 k zurückerhält. Über den Wert dieser abnorm hohen Erschwerung für Spezialartikel kann man geteilter Meinung sein. Für Seidenstoffe ist sie jedoch unbedingt zu verwerfen. Neben den großen Strapazen, die der Seide dabei zugemutet werden, wird ein Teil des vermeintlichen Profits durch den hohen Farblohn absorbiert. — Für die Seidenstoffweberei soll man bei Souple nicht über eine Erschwerung von 250 Proz. gehen. Für diese Erschwerung ist ein Titer von mindestens 30 Deniers nötig. Für 200 Proz. genügt eine Seide von 26 bis 30 Deniers. Ein Unterschied ist zu machen, ob der Souple blauschwarz oder tiefschwarz gefärbt werden soll. Im ersteren Fall ist nicht anzuraten, über eine Erschwerung von 120 Proz. zu gehen.

Seidenfärberei. Nach H. Ristelhueber (Leipz. Färbz. 1906, 421) wird für Schwerschwarz 160 bis 180 Proz. die Rohseide genetzt und fünfmal mit Zinntetrachlorid und phosphorsaurem Natron in bekannter Weise gepinkt. Nach dem letzten Phosphatbade gibt man ein lauwarmes Bad aus Wasserglas 5° Bé. und entbastet dann. Darauf beizt man dreimal mit Eisenbeize, seift sehr stark und macht blau, wie bekannt. Es folgt ein schweres Catechubad 12° Bé., in das man etwa 12 Proz. Zinnsalz gibt. Von diesem Bade aus ringt man ab, lüftet, wäscht, gibt ein neues Catechubad 8 bis 10° Bé., und wäscht wieder sorgfältig. Ausgefärbt wird mit etwa 50 Proz. Blauholzextrakt und 35 Proz. Seife, sodann erfolgt bis 90° Erwärmen, Waschen und Avivieren. Vielfach wird nach dem „Blaumachen" nochmals gepinkt; entsprechend muß dann vor dem Entbasten einmal weniger gepinkt werden. — Für Monopolschwarz wird Seide entbastet, gut gespült und über Nacht in Chromchlorid 20° Bé. eingelegt. Am folgenden Tag erfolgt Ausringen, Waschen und Fixieren des Chroms mit Wasserglas, nach einem kalten Wasserbade mit 60 Proz. Blauholzextrakt und 50 Proz. Seife Färben; langsam in etwa 2 Stunden zum Kochen treiben und dann eine Stunde gehen lassen, so daß das Schwarz sich sehr langsam entwickelt. Waschen, kochend heiß mit 30 Proz. Seife abseifen, waschen und avivieren. Zum Avivierbad gibt man meist etwas Auramin; echtere Farbstoffe, z. B. Chrysophenin, sind vorzuziehen. Das echteste Resultat wird erhalten durch Zusatz von 10 Proz. Gelbholzextrakt zur Farbflotte selbst.

Gärungsküpe. Nach H. Wendelstadt und A. Binz (Ber. deutsch. 1906, 1627) lassen sich mit Luftabschluß die kleinsten Waidküpen in Gang bringen und weiterführen, selbst im Reagensglase. Während bei zahlreichen Versuchen offene Küpen im Becherglas vollständig versagten, gelang die Verküpung stets in Literflaschen mit engem Halse und aufgesetztem, durchbohrtem Stopfen, in dem ein gekrümmtes, dünnes Glasrohr saß, dessen freies Ende in Wasser tauchte. Das Glasrohr ist wegen der sich entwickelnden Gärungsgase notwendig; die Kohlen-

säure muß freien Austritt haben, weil sie sonst die Bildung des Indigweißnatriums hindert. Der schädliche Einfluß der Luft ist nicht auf eine Reoxydation des gebildeten Indigweiß zurückzuführen. Bei rein chemischen Küpenarten bildet sich durch diese Reoxydation eine sog. „Blume“, die die darunter liegende Flüssigkeit fast vollkommen vor der Luft schützt. Wenn also Reoxydation eintritt, so bildet die dann entstehende Haut einen Schutz gegen die Luft. In der Praxis halten die Färber auch die Luft bei Waidküpen ab, indem sie dieselben mit einem Deckel und darauf gelegten Tüchern schließen.

Chlorätze für Küpenblau. Nach A. Radkiewicz (Z. Farben. 1906, 422) lassen sich bei Anwendung von rotem Blutlaugensalz als Oxydationsmittel in der Ätzfarbe die Metalle nach dem Maß ihrer Indigo zerstörenden Wirkung in folgende absteigende Reihe ordnen: Kupfer in Verbindung mit Chlorsäure zerstört Indigo und Faser am stärksten; es folgen Eisen, Tonerde und Kalk. Natriumchlorat in Verbindung mit Ferricyanammonium und Bariumchlorat in Verbindung mit Ferricyanammonium und -kalium ätzen gut weiß ohne Faserschwächung. Kalium- und Ammoniumchlorat ätzen etwas schwächer, ersteres mit Ammonium-, letzteres mit Kaliumferricyanid kombiniert, schwächen die Faser nicht. Chrom-, Magnesium-, Mangan- und Nickelchlorat ätzen wenig oder gar nicht. Die besten Resultate wurden erhalten mit einem Gemisch von 400 g kristallisiertem Natriumchlorat, 200 g Ferricyanammonium 21° Bé., 60 g Citronensäure in 1 *l* Wasser; dieselbe blieb 1 bis 2 Tage in einem kühlen Raum stehen, damit der Überschuß der Salze sich abschied, wurde dann filtriert und kalt mit Tragant verdickt. Die Ware wurde nach dem Trocknen 3 bis 4 Minuten gedämpft und bei 50° geseift.

Schwarz auf Baumwollgeweben. Nach W. Berthold (Färbz. 1906, 317) ist Anilinschwarz etwas teurer als das Färben mit Schwefelfarben.

Anilinoxydationsschwarz. Nach E. Böttiger und G. Petzold (Färbz. 1906, 17) kann Emeraldin durch Bichromat, ohne oder mit Säurezusatz, nicht in ein schwarzes Produkt von geringerer Vergrünlichkeit übergeführt werden; technisch unvergrünliches Schwarz entsteht nur bei Gegenwart von Anilinsalz, Säure und Bichromat aus Emeraldin, und zwar verbraucht das Emeraldin einen Teil des Anilinsalzes zur Bildung des technischen Oxydationsschwarz, während der andere Teil sich als Färbeschwarz über das Oxydationsschwarz lagert. — Ein unvergrünliches Anilinschwarz gibt es überhaupt nicht. Oxydationsmittel führen Emeraldin wohl in ein höher oxydiertes unvergrünliches Produkt über, dessen Chromat aber nicht mehr schwarz, sondern rötlich-braun aussieht. Bei allen Nachoxydationen des Anilinschwarz wird ein Teil desselben in diesen braunen Körper übergeführt, welcher die Nuance des Schwarz verschlechtert, die Vergrünlichkeit hingegen scheinbar verbessert, indem durch Mischung des entstehenden Braun und des aus gewöhnlichem Anilinschwarz bei der Vergrünungs-

probe resultierenden Grün ein dem Auge schwärzer erscheinendes Braunoliv entsteht.

Die Vorgänge beim Chromieren von Oxydations- und Dampf-Anilinschwarzfärbungen untersuchte F. Erban (Färbz. 1906, 269). Darnach ist zur Erzielung eines wenig vergrünlichen Schwarz im Wege der normalen Oxydation die Einwirkung von Bichromat auf das gebildete Emeraldin bei Gegenwart von überschüssigem Anilin in wenigstens schwach saurer Lösung notwendig. Daneben wird aber stets die Bildung von Einbadschwarz mitlaufen, welche die Reibechtheit beeinträchtigt. — Es ist ferner unbedingt notwendig, die mit einem Ferrocyanschwarz imprägnierte Ware vor dem Dämpfen zu trocknen, wenn man das Anilin in chromierbare Oxydationsprodukte umwandeln will. Die beim Dämpfen entstandenen Produkte bestehen offenbar nicht aus einem Gemisch von Emeraldin mit unverändertem Anilinsalz, sondern es scheinen Verbindungen komplexer Natur gebildet zu werden, die zwar durch längeres Dämpfen bei Gegenwart entsprechender Chloratmengen, nicht aber durch Chromieren und nicht einmal durch Dämpfen mit Bichromat in Schwarz überführbar sind. Ein vorheriges Beizen der Ware mit chromsaurem Kupfer, in der Annahme, hierdurch den Verlauf der Oxydation im Dampf zu befördern, macht die Faser zwar rauh und hart, zeigt dagegen auf Nuance und Echtheit keinerlei günstige Wirkung.

Ameisensäure ist nach A. Pfuhl (Färbz. 1906, 7) bei Chromentwickelungsfarben nicht so gut als Milchsäure.

Milchsäurebeize. Nach E. A. F. Düring (Färbz. 1906, 355) empfiehlt Claflin für gewöhnlich 1 Mol. Milchsäure auf 1 Mol. Ammoniumsalz zu nehmen und bei sauren Hauptbeizen die Milchsäuremenge zu verringern oder bei neutralen Hauptbeizen die Milchsäuremenge zu erhöhen. Die gleichen Abänderungen in der Menge der anzuwendenden Milchsäure soll bei basischen bez. sauren Farbstoffen getroffen werden. Solche Mischungen von Milchsäure und Ammoniumsalzen konnten sich in der Praxis nicht einführen, weil sie beim Ansieden einen so penetranten Geruch entwickelten, daß sie von den Färbern ganz energisch zurückgewiesen wurden.

Anilinschwarz bespricht C. Sünder (Z. Farben. 1906, 400). Die Ursache der Unvergrünlichkeit des längeres Dämpfen aushaltenden Ferrocyanschwarz ist noch unklar, und die Ansicht, daß sie in der Neutralisation auftretender Säuren und der hierdurch ermöglichten reichlichen Schwarzbildung zu suchen ist, läßt sich nicht beweisen. Zur Erzeugung des unvergrünlichen Prud'homme-Schwarz, welches in russischen Fabriken erzielt wird, kann man wohl schwer mit reinem Anilin direkt dazu gelangen, da die Reaktion zwischen Emeraldin und Anilin bei Verwendung von Chlorat als Oxydationsmittel zu träge ist; die höheren Homologen reagieren leichter. Die besten Resultate erhält man mit dem Öhlerschen „unvergrünlichen Anilinsalz“ oder mit „metareichem“ Toluidin; nur liefern beide ein schwer lösliches Ferro-

cyansalz und sind schwerer zu reservieren; ein anderer Nachteil ist das raschere Dunkelwerden vor dem Druck, was das Erzielen lebhafter Ätzeffekte nicht erleichtert. Beim Kupferdampfschwarz gibt es Mittel, direkt zur Unvergrünlichkeit zu gelangen. Das Gemisch von Anilinschwarz und Amidodiphenylschwarz ergibt direkt gedämpft ein sattes und unvergrünliches Schwarz; die zur leichten Bildung des Amidodiphenylschwarz nötige Säure wird dem Anilinsalz entlehnt. p-Amidodiphenylamin läßt sich nicht als Zusatz zu Ferrocyanschwarz verwenden, da sein Ferrocyanür ganz unlöslich ist. Da auch sein Sulfat schwer löslich, muß man auf völlige Abwesenheit von Schwefelsäure achten; man verwendet Kupfersulfür, das mit kristallisiertem Schwefelnatrium hergestellt und gut ausgewaschen ist und dessen Reste von Sulfat durch Chlorbarium unschädlich gemacht sind. Diphenylschwarz würde auch zum Druck von Möbelböden geeignet sein, wenn sich nicht bei längerem Dämpfen ein roter basischer Farbstoff bildete.

Anilinschwarz-Theorie bespricht kurz R. Willstätter (Chemzg. 1906, 955).

Die Lichtechtheit und Ätzbarkeit der wichtigsten Schwefelfarbstoffe bestimmte F. Erban (Färbz. 1906, 155).

Druck mit Schwefelfarbstoffen. G. Kögler (Färbz. 1906, 6 u. 369) empfiehlt die Auronaldruckfarben.

10 bis 20 Teile Auronaldruckpaste werden mit
8 „ 12 „ Soda calc. gemischt,
15 „ 20 „ Wasser zugefügt und
20 „ 30 „ hellgebrannte Stärke eingerührt.

Das Ganze wird darauf mit kaltem Wasser auf 100 Teile gebracht.

Lösliche Immedialfarben für Kattundrucke. Nach W. Kroll (Z. Farben. 1906, 435) ermöglicht das Verfahren von Battegay und Heilmann & Cp. zum Drucken von Sulfinfarben unter Anwendung eines aus Hydrosulfit, Glycerin und Kochsalz bereiteten Lösungsmittels, Reduktionspaste A genannt, das Drucken von hellen und dunklen Tönen und auch von tiefem Schwarz auf Baumwolle unter Fixierung durch einen einfachen Durchzug im kleinen Mather-Platt. Dieses Verfahren ist neuerdings verbessert worden durch die Einführung von Immedialfarben in löslicher Form, welche sich mit wesentlich geringeren Mengen Reduktionspaste leicht zu Druckfarben verarbeiten lassen und deren Drucke die gleiche Echtheit wie die gewöhnlichen Sulfinfarben besitzen.

Das Brüchigwerden von mit schwarzen Schwefelfarbstoffen gefärbten Geweben wird nach Pilling (J. Dyers 1906, 54) verursacht durch die Entstehung von Schwefelsäure auf der Faser. Diese Schwefelsäure kann durch intramolekulare Oxydation des Farbstoffs entstehen oder durch die Oxydation von schwefliger Säure, die von außen her in die Faser kommt. Wo möglich sollten die Waren mit einem Carbonat oder Acetat imprägniert werden. Wo dies untunlich ist, sollte das Schwarz nach dem Färben mit Bichromat und Essig-

säure nachbehandelt werden, wenn nicht Vorversuche diese Nachbehandlung für einen besonderen Farbstoff etwa als untauglich erwiesen haben sollten.

Thioindigorot B von Kalle & Cp. ist nach R. Wirther (Färbz. 1906, 85) Indigo, in welchem die Imidgruppe durch Schwefel ersetzt ist:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\rangle C = C\left\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\rangle C_6H_4. \qquad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\S\end{matrix}\right\rangle C = C\left\langle\begin{matrix}CO\\S\end{matrix}\right\rangle C_6H_4.$$

Indigo. Thioindigorot.

Thioindigorot läßt sich noch leichter verküpen als Indigo und außerdem wie ein Schwefelfarbstoff aus schwefelnatriumhaltigem Bade färben. Die Färbungen sind hervorragend echt und werden durch Chlor und Alkalien nicht zerstört. Für Baumwolle kann Thioindigorot B in der Küpe (Hydrosulfitküpe, Vitriolküpe, Zinkstaubküpe u. s. w.) oder als Schwefelfarbstoff verwendet werden. Wolle kann zweckmäßig in der Hydrosulfit- oder Gärungsküpe gefärbt werden. Man erzielt ein Rot mit lebhafter Übersicht, welches in den hellsten, wie dunkelsten Tönen stets egal ausfällt. Die Färbungen sind sehr gut wasch-, seif-, walk-, schwefel-, alkali-, säure- und säure-kochecht. — Thioindigorot B wird als Schwefelfarbstoff in folgender Weise gefärbt. Zur Lösung des Farbstoffs wird er zunächst mit Wasser verdünnt und mit Schwefelnatrium erwärmt; auf 1 k Thioindigorot B Teig 20 Proz. nimmt man 1 *l* Wasser und 300 g Schwefelnatrium krist. Nach 5 bis 10 Minuten langem Erwärmen auf etwa 60° ist die Reduktion beendet. Um das zum Teil ausgeschiedene Natronsalz der Leukoverbindung zu lösen, verdünnt man mit Wasser auf das doppelte Volumen und gießt die nunmehr klare braungelbe Lösung, welche eine starke Blume zeigt, ins Färbebad, das mit 10 Proz. Soda calc., 50 Proz. Salz und der 20fachen Wassermenge des zu färbenden Materials beschickt ist. Man färbt am besten kalt aus mit Umziehen oder unter der Flotte. Nach etwa 10 Minuten ist die größte Tiefe des Tones erreicht, man quetscht nun ab, verhängt, bis das Rot voll entwickelt ist, und spült. Das Bad zieht nicht aus und wird weiter benutzt; für das Färben auf fortgesetztem Bade, beispielsweise für eine mit 12 Proz. Farbstoffteig herzustellende Färbung mögen folgende Angaben dienen:

	I. Bad	Folgende Bäder
Thioindigorot B Teig 20proz. . .	15 Proz.	12 Proz.
Soda calc.	10 „	1,2 „
Salz	50 „	0,6 „

Fixiert werden also etwa 80 Proz. des angewandten Farbstoffes. — Fallen die Färbungen, nachdem längere Zeit auf demselben Bade gearbeitet wurde, schwächer aus, so muß nach Bedarf etwas Schwefelnatrium zugesetzt werden. — Will man mit anderen Schwefelfarbstoffen kombinieren, so färbt man zweckmäßig zunächst den Schwefelfarbstoff (z. B. Thiobraun R) in gewohnter Weise aus und übersetzt

dann in der oben geschilderten Art kalt mit Thioindigorot B. Es werden z. B.

150 g	Britishgum mit
100 „	Wasser erwärmt, diese Verdickung mit
150 „	Wasser verdünnt, abgekühlt und mit
550 „	Natronlauge 45° Bé. und darauf
50 „	Thioindigorot B Teig 20proz. eingerührt.
1000 g	

Nach dem Druck wird getrocknet, 3 Minuten bei 106 bis 107° gedämpft, dann breit durch ein lauwarmes Bad, während etwa 1 Minute genommen, welches 2 g Bichromat und 10 cc Salzsäure konz. auf je ein Liter enthält, und gespült. (Vgl. S. 462.)

Thioindigorot wird ausführlich von H. Alt (Färbz. 1906, 171 u. 186) besprochen. Der Farbstoff eignet sich hervorragend für Färberei- und Kattundruck. Er läßt sich durch einfachen Aufdruck mit alkalischer Verdickung, bei tiefen Tönen unter Zusatz von Hydrosulfit, und darauffolgendes kurzes Dämpfen fixieren. Da Indigo und neuerdings auch die Schwefelfarbstoffe in ganz ähnlicher Weise für Druckzwecke benutzt werden, so bildet Thioindigorot B eine wertvolle Ergänzung der genannten Produkte, in deren Reihe ein Rot bislang nicht zu finden war. Zur Fixierung des Thioindigorot B wird die den Farbstoff und Ätznatron enthaltende Druckfarbe auf den Stoff aufgedruckt und nach dem Trocknen kurze Zeit bei 106 bis 108° gedämpft. Hierbei wird der Farbstoff reduziert und in Form seiner Leukoverbindung auf der Faser fixiert. Beim Auswaschen der Stücke entwickelt sich dann durch Reoxydation das Thioindigorot. Bei Anwendung von Druckfarben, welche bis zu 50 g Thioindigorot B Teig im Kilo enthalten, genügt die reduzierende Wirkung von Natronlauge und Faser, bei tieferen Tönen fügt man, um gleichfalls mit einer Dämpfdauer von wenigen Minuten auszukommen, der Druckfarbe Hydrosulfit zu.

Echtschwarz für Wolle. Nach Abt (Rev. color. 1906, 302) verschwindet Blauholzschwarz allmählich, weil einige künstliche Farbstoffe schneller als Blauholz färben und echtere Farben liefern. Blauholz muß noch immer in zwei Bädern gefärbt werden, und das Beizen erfordert schon allein so viel Zeit, wie das Färben mit künstlichen Farbstoffen. Blauholzschwarz zieht auch ziemlich schnell ins Olive. Alles dieses spricht dafür, daß es über kurz oder lang ganz verschwinden wird. Das erste echte Schwarz, welches als Ersatz des Blauholzes eingeführt wurde, war das Alizarinschwarz WR (Bad. Anilin- u. S.-Fabrik); für Wolle, Kammzug und Garn wurde es einbadig, für Stück aber, um das Abreiben zu mildern, zweibadig gefärbt. Etwas später kamen Diamantschwarz F und dann PV (Bayer), welche schnell Aufnahme fanden. Alizarinschwarz WR ist pottingecht, Diamantschwarz F ist dies nicht, widersteht aber gut der Carbonisation und der Säure und dient deshalb auch für den Überfärbeartikel. Das Abschmutzen beim Reiben ist ein großer Nachteil des Alizarinschwarz, den Diamantschwarz nicht

besitzt. Die neueren Marken Diamantschwarz PVC und P2B sind vorzüglich echt gegen Alkalien, Walke und Potting und bluten dabei weder auf weiße Wolle, noch auf mercerisierte Baumwolle oder auf Seide. Man braucht sie deshalb für Militärtuche, Melangen-Stoffe (Marengo) und Herrenstoffe mit verschiedenartigen Effektfäden. Auch ihre Überfärbeechtheit, Carbonisier- und Dekatierechtheit ist sehr gut, und ebenso ihre Schwefel- und Lichtechtheit, besonders die der Marke P2B. Von anderen Schwarz, welche ebenso echt wie die vorhergehenden sind, seien die Marken Anthracenchromschwarz F, FE F extra und P extra und die neueste dieser Reihe PF extra (Casella) genannt. Sie besitzen die gleiche Echtheit wie Diamantschwarz und haben mehr Blume als Alizarinschwarz.

Die Indanthrenfarbstoffe der Bad. Anilinfabr. bespricht ausführlich F. Erban (Färbz. 1906, 3 u. 19), — C. Richter (das. S. 298) das Diamantschwarz.

Buntätzen auf Halbseide mittels Rongalit. Nach M. Remy (Färbz. 1906, 19) druckt man

1,5	g	Rhodulinorange NO (Bayer),
3	„	Rhodamin 5 G konz. (Bayer),
12	„	Rongalit C,
10	„	Anilinöl,
8	„	Alkohol,
15	„	Tannin pulv.,
50	„	Britishgum 1 : 1
100	g	

dämpft 10 Minuten, gibt Brechweinsteinpassage, wäscht und oxydiert mit 1 g chromsaurem Kali (für je 1 *l* Wasser) 1 Minute bei 25° und wäscht.

Das Ätzen mit Natriumsulfoxylat-Formaldehyd bespricht T. U. (Leipz. Text. 1906, 324). Für das Ätzen von α-Naphthylaminbordeaux wurden folgende Ätzmittel vorgeschlagen: 1. Zinkhydrosulfit oder Hydrosulfit Z der Höchster Farbwerke; es konnte sich nicht halten wegen seiner Schwerlöslichkeit. — 2. Der alkalische Rongeant, bestehend aus Natriumhydrosulfit $N_2S_2O_4$ ohne Formaldehyd, gemischt mit einem Überschuß von Ätznatron und von Glycerin. Dieses Ätzmittel wurde verlassen wegen seiner Hygroskopizität. — 3. Der neutrale Rongeant, bestehend aus Rongalit C der BASF (Natriumsulfoxylat-Formaldehyd), Eisencitrat, Natriumnitrit und Natriumricinat. — 4. Hydrosulfit-Formaldehyd (Hydrosulfit NF) unter Zusatz von kleinen Mengen Anilinfarbstoffen, wie Setopalin, Acridingelb u. s. w. Dieses Verfahren von Wilhelm in Serpukoff wurde jedoch übertroffen von derjenigen der Badischen Anilin- und Sodafabrik, welche einen noch viel energischer wirkenden Kontaktfarbstoff im Indulinscharlach ermittelte. — 5. Das Naphthol R von Casella (ein Gemisch von Naphthol und Naphtholsulfosäure 2,7) gibt im Verein mit gewöhnlichem β Naphthol eine Grundierung, welche beim Kuppeln mit diazotiertem Naphthylamin ein

in Art des Paranitranilinrot durch Rongalit C ohne weiteres ätzbares Bordeaux erzeugt. — 6. Das Solidogen der Farbwerke erteilt, wenn es als Präparation des fertigen Bordeaux angewendet wird, demselben die Eigenschaft, sich durch Hydrosulfit NF ätzen zu lassen. Da jedoch oft ein Angriff des Gewebes stattfand (durch beim Dämpfen frei werdende Salzsäure), so haben die Höchster Farbwerke das Präparat (eine Verbindung von Formaldehyd mit Xylidin) verbessert und als Rodogen in den Handel gebracht. — 7. Als rein physikalisches Mittel zur Erleichterung der Bordeauxätzung mittels Hydrosulfit-Formaldehyd oder Rongalit C dient der überhitzte Wasserdampf. — 8. Aromatische Basen, der Rongalit-Ätzfarbe zugesetzt, ermöglichen die Ätzung des Naphthylaminbordeaux. — Am besten wirkt unter den Aminen das O-Anisidin, dann das O-Toluidin, Anilin, Xylidin. Als Säuren können Lävulinsäure, Citronensäure u. dgl., oder noch besser saure Ester, wie Methylweinsäure u. dgl. Verwendung finden. Gleichzeitige Zugabe von Natriumricinat ist ebenfalls von Nutzen. — Beispiel einer derartigen Farbe: 400 Stärke-Tragantverdickung, 400 Rongalit C, 160 O-Toluidin, 30 Natriumricinat und 20 Methyltartrat 22° Bé. — Scheunert und Frossard verwenden die aromatische Base ohne sauren Zusatz und ohne Ricinusöl; sie geben dem käuflichen Xylidin den Vorzug vor Anilin und den andern Homologen desselben. — Beispiel einer derartigen Buntätze:

200	Tragantverdickung,
300	Rongalit C,
125	Wasser,
175	Xylidin,
50	Farbstoff (Thioflavin T, Thioninblau u. dgl.),
50	Wasser,
100	Tannin 50proz.
1000	

Für Weiß wird an Stelle des Farbstoffs und Tannins 50 oxalsaures Ammoniak und 150 Tragant gesetzt.

Ätzen von α-Naphthylaminbordeaux. Nach W. Bonn (Z. Farben. 1906, 257) ist Rodogen M. L. B. der Höchster Farbwerke das oxalsaure Salz eines Anhydroformanilids, also einer dem Solidogen A derselben Firma sehr ähnlichen Substanz, von der es sich besonders durch die Abwesenheit freier Salzsäure unterscheidet. Mit der Lösung des Rodogens wird die zu ätzende Flüssigkeit vor dem Bedrucken mit Hydrosulfit NF präpariert oder das Rodogen wird den Ätzfarben hinzugefügt. Die erste Methode liefert sicherere Resultate; bei letzterer erspart man die Operationen des Präparierens und Trocknens, muß aber etwas länger und heißer dämpfen. Rodogen bietet als Hilfsmittel der Hydrosulfitätzerei außer bei α-Naphthylaminbordeaux noch bei den β-Naphtholazofarbstoffen aus β-Naphthylamin, Benzidin, Tolidin, Chloranisidin, Nitroanisidin, Nitrophenetidin und Azorosa BB Vorteile. Ein noch wertvolleres Hilfsmittel ist Indulinscharlach, welches der Druck-

farbe in sehr kleinen Mengen zugesetzt wird und es ermöglicht, Naphthylaminbordeaux u. a. m. ohne Vorbehandlung im gewöhnlichen Mather-Platt in etwa 4 Minuten tadellos weiß und bunt zu ätzen.

Ätzen des Naphthylaminbordeaux. Nach R. Köchlin (Sitzb. Soc. Rouen 27. Apr. 1907) bewirkt der Zusatz von Eisensalz und Nitrit zum verdickten Hydrosulfit-Formaldehyd die Bildung eines sehr unbeständigen Eisennitrits, welches sich allmählich unter Bildung von Stickoxydul zersetzt. Die Ätze greift das Bordeaux nur so lange an, als noch unzersetztes Nitrit vorhanden ist. Die Gegenwart von Natriumricinat scheint die Zersetzung zu verlangsamen und verbessert das Weiß. Seine Wirkung ist aber nicht bloß eine neutralisierende; denn wenn die Eisennitritätze ohne Ricinat auf geölten Stoff gedrückt wird, ist das Weiß viel reiner als auf ungeöltem.

Blaustich beim Paranitranilinrot. Nach C. Schwalbe und W. Hiemenz (Z. Farben. 1906, 106) zeigt die mit Marseiller Seife erhaltene Färbung starken Gelbstich; es folgen Monopolseife, Türkischrotöl, Ricinusölnatronseife und Ricinusölammonseife (Paraseife PN). Tonerde in der Präparation vermehrt den Gelbstich; sie macht überhaupt, sowohl in der Präparation oder in der Diazolösung, als auch bei Nachbehandlung des fertigen Rots die Nuance gelbstichiger und feuriger. Ähnlich verhalten sich Kalk- und Magnesiasalze. Einen ganz außerordentlich starken Einfluß auf den Blaustich übt ein Zusatz von sogen. Nuanciersalzen, z. B. 2-Naphthol-7-sulfosäure aus. In Mengen von 10 Proz. des β-Naphtholgewichts angewendet, ist die Wirkung hervorragend; ein stärkerer Zusatz erhöht den Blaustich nicht, beeinträchtigt aber die Waschechtheit der Färbung.

Beim Färben mit Paranitranilinrot müssen nach H. Pomeranz (Z. Farben. 1906, 184) die Bestandteile, besonders das β-Naphthol bei der Kuppelung gelöst sein. Freie Lauge salzt das Naphtholnatrium aus seiner Lösung aus und dürfte so auch beim Trocknen der mit Naphtholnatrium getränkten Baumwolle wirken. In Seife ist β-Naphthol löslich, und die Wirkung der Seife auf die Schönheit des Rots scheint darauf zu beruhen, daß das Naphthol durch sie in Lösung erhalten bleibt.

Nitranilinrot für Stückware und Garn. F. Erban (Färbz. 1906, 386) bespricht kritisch die Vorschriften der Firma Read Holliday & Sons.

Wasch- und kochechte Rot und Orange auf Baumwolle bespricht A. Busch (Färbz. 1906, 67), — C. Gavard (das. S. 103) das Färben mit Beizenfarbstoffen auf angeblautem Kammzug, — E. Grandmougin (Z. Farben. 1906, 141) die Erzeugung brauner Töne auf der Faser durch Oxydation organischer Basen.

Wollene buntfarbige Herrenstoffe bespricht ausführlich G. Richter (Färbz. 1906, 208).

Titanchlorür empfiehlt F. Erban (Chemzg. 1906, 145) zur Herstellung einer Tannin-Titanbeize.

Das Bedrucken der Kettengarne beschreibt ausführlich H. Glafey (Färbz. 1906, 265).

Alte und neue Zeugdruckverfahren; Vortrag von C. Schwalbe (Z. angew. 1906, 81).

Benzinfarben. Nach A. Menger (Färbz. 1906, 33) sind die stückförmigen Farben fast durchweg Verbindungen von Farbbasen mit Stearinsäure und werden infolge ihrer leichten Löslichkeit am meisten angewendet. Die pulverförmigen Benzinfarben sind Azofarben, die eine bessere Lichtechtheit haben, sich aber auch weniger leicht in Benzin lösen. Auch kennt man von diesen Farben zur Zeit nur gelbe, rote und braune Töne, während blaue, grüne und schwarze gänzlich fehlen. — Zum Färben mit Benzinfarben stellt man sich eine konzentrierte Lösung des Farbstoffes auf dem Wasserbade her und fügt diese nach und nach dem kalten möglichst kurz zu haltenden Färbebade zu. Beim Umziehen vermeide man es möglichst, den Stoff längere Zeit über Flotte zu bringen, da durch das rasche Verdunsten des Benzins leicht unegale Stellen entstehen. Ist die gewünschte Farbe erreicht, so geht man rasch in ein zweites Bad von reinem Benzin, zieht einige Male rasch um, zentrifugiert und trocknet.

Die Abwässerfrage und ihre Bedeutung für die Textilveredelungsindustrie[1]) bespricht E. Wagmann (Färbz. 1906, 222).

Die Untersuchung beschwerter Seide behandeln sehr eingehend R. Gnehm und W. Dürsteler[2]). Darnach ist das beste, weil in seiner Anwendbarkeit uneingeschränkte Verfahren zur Bestimmung der Gesamtcharge immer noch die Stickstoffmethode. Die bekannte Vorbehandlung der Schwarzseiden mit Salzsäure-, Soda- und Seifenlösung genügt für alle Beschwerungsarten. Der Aufschließungsprozeß wird indessen bedeutend erleichtert, wenn vorher der größte Teil der Charge durch Behandlung mit Flußsäure- und Sodalösung abgezogen worden ist. — Die Stickstoffmethode, deren größter Nachteil ihre Umständlichkeit ist, kann in vielen Fällen durch die einfacher und rascher auszuführenden Abziehmethoden ersetzt werden. Doch wird darauf hingewiesen, daß diese mit der größten Vorsicht und Sorgfalt angewandt werden müssen. Ganz besonders wird betont, daß die Abziehmethoden für Schwarz durchaus nicht als vollständig und einwandfrei durchgearbeitet zu betrachten sind. Es ist deshalb sehr zu wünschen, daß die Methoden noch von anderer Seite nachgeprüft werden. Vor allem wäre ein Fortsetzen der Versuche durch Chemiker von Seidenfärbereien zu begrüßen, da sich diese am ehesten verschiedenartig beschwerte Seiden mit den nötigen Daten zu verschaffen in der Lage sind. — Abzieh-

1) Vgl. F. Fischer: Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurteilung mit besonderer Berücksichtigung der gewerblichen Abwässer, 3. Aufl. (Berlin, J. Springer.)

2) Dürsteler: Inaugural-Dissertation (Zürich 1905); Färbz. 1906, 304.

methoden für chargierte Couleurseide: 1. Die beiden im Jahre 1903 veröffentlichten Abziehmethoden mit Fluorwasserstoffsäure geben im allgemeinen zuverlässige Resultate. Das Verfahren nach Gnehm, der in der Kälte extrahiert, liefert indessen bei gewissen Seiden etwas zu niedere Zahlen. Andererseits ist bei der Methode von Zell die Behandlung mit 5proz. Salzsäurelösung in der Wärme zu beanstanden. Am besten hat sich folgende Modifikation der beiden genannten Verfahren erwiesen: Die Seide wird zweimal je 15 Minuten mit 1- bis 2proz. Fluorwasserstoffsäure bei 50 bis 60° extrahiert. Für diese Versuche lassen sich die Platinschalen ohne Nachteil durch kupferne Gefäße ersetzen. — 2. Die Kieselfluorwasserstoffsäure läßt sich weder zur Ermittelung der Gesamtcharge, noch zur Bestimmung einzelner Chargebestandteile verwenden. — 3. Die Behandlung von Zinnphosphatsilikat beschwerter Seide mit Schwefelwasserstoff und nachheriger Extraktion mit Natriumsulfhydrat- und Sodalösung liefert ein nahezu reines Fibroin und läßt sich als Chargebestimmungsmethode sehr empfehlen. Enthält die Charge noch Tonerde, so muß die Behandlung mit H_2S, NaSH und Na_2CO_3 wiederholt werden, da durch die erste Extraktion nur etwa $^3/_4$ der Charge abgezogen werden. — 4. Die heute geübte Mineralcharge läßt sich auf einwandfreie Weise quantitativ bestimmen durch Behandlung der Seide mit Oxalsäure- und Sodalösung. — Abziehmethoden für chargierte Schwarzseide: 1. Bei Schwarzseide, die als mineralische Beschwerungskörper nur Zinnphosphat enthält, kann die gesamte Charge praktisch vollständig extrahiert werden, wenn die Seide wiederholt in der Wärme mit 1- bis 2proz. Fluorwasserstoffsäure oder 3- bis 5proz. Oxalsäurelösung einerseits und 2proz. Sodalösung andererseits behandelt wird. Bei eisenhaltigem Schwarz versagen diese beiden Methoden. — 2. Durch wiederholte Behandlung mit Schwefelwasserstoff in 1 Proz. salzsaurer Lösung, 4proz. Natriumsulfhydrat- und 2proz. Sodalösung in der Wärme kann bei allen Schwerschwarz die Charge nahezu vollständig abgelöst werden, ohne daß die Seidensubstanz in Mitleidenschaft gezogen wird. Die Resultate fallen etwas zu niedrig, jedoch praktisch genau genug aus. — Bestimmung der einzelnen Bestandteile der Mineralcharge. — Die Bestimmung der einzelnen Chargebestandteile aus der Asche der zu untersuchenden Seide geschieht am besten nach dem von Gnehm und Bänziger eingeschlagenen Verfahren. Will man die Charge von der Seide ablösen und die Beschwerungsbestandteile aus den Abzügen quantitativ bestimmen, so erweisen sich Fluorwasserstoffsäure und vor allem Oxalsäure als geeignete Abziehmittel. Alkalisulfide können hierzu weniger gut verwendet werden. — Wird eine vollständige quantitative Analyse der Charge verlangt, so dürften die Bestimmungen aus der Asche und aus den oxalsauren Abzügen gleich empfehlenswert sein. Will man nur die Kieselsäure bestimmen, so geschieht dies am besten durch Abrauchen der Asche. — Zinn für sich allein läßt sich am einfachsten auf elektrolytischem Wege aus den oxalsauren Abzügen bestimmen. Aus den Fluorwasserstoffsäureabzügen läßt sich der Gehalt

an Kieselsäure nicht gut ermitteln, dagegen können die übrigen Chargebestandteile auf diesem Wege leicht bestimmt werden.

Einen Dämpfapparat verbunden mit Trockentrommel zum Dämpfen von Druckproben beschreibt H. Schmid (Färbz. 1906, 201); der Apparat wird von Keller-Dorian in Mühlhausen i. E. hergestellt.

Mikroskopische Untersuchungen von Geweben und Faserstoffen, Fleckenbildungen u. dgl. beschreibt T. F. Hanausek (M. Wien 1906, 99).

Zur Bestimmmung des Salzsäuregehaltes in Eisenbeizen wird nach P. Eyer (Chemzg. 1906, 1205) der Chlorgehalt durch Titrieren mit einer eingestellten Silbernitratlösung unter Zuhilfenahme von chromsaurem Kali als Indikator, und der Eisengehalt der Beize durch Titrieren mit einer eingestellten Kaliumpermanganatlösung ermittelt.

Die Untersuchung von Appretur- und Schlichtemitteln beschreibt W. Massot (Leipz. Text. 1906, 327).

Die Feststellung der Lichtechtheit von Färbungen mit künstlichem Licht versuchte H. Walther (Färbz. 1906, 65). Bei Verwendung der Quarzglaslampe von Heräus trat innerhalb weniger Stunden ein Verschießen der den ultravioletten Strahlen ausgesetzten Färbungen ein, jedoch nicht im gleichen Sinne wie bei der Sonnenbelichtung. So zeigen Baumwollgelb G, Chloramingelb GG und Auramin O, letzteres auf tannierter Baumwolle, während 70 Tage im Herbst belichtet, die bekannten Resultate: daß Baumwollgelb G kaum verschossen ist, während Auramin O vollständig gebleicht ist, Chloramingelb GG ist brauner und stumpfer geworden. Werden die gleichen Farbstoffe den ultravioletten Strahlen ausgesetzt, so zeigt sich, daß das vorzüglich lichtechte Baumwollgelb stark verschossen ist, während sich das wenig lichtechte Auramin O kaum verändert hat, die belichtete Stelle von Chloramingelb GG aber ist vollständig rot geworden. — Die Versuche zeigen, daß sich die Lichtechtheit von Farbstoffen mit Hilfe des ultravioletten Lichtes nicht feststellen läßt und daß vor einer Verwendung nach dieser Richtung hin zu warnen ist. Die Wirkung der Schottschen Lampe ist eine wesentlich schwächere als die der Quarzlampe.

Die Tiefenausdehnung der bleichenden Lichtwirkung an gefärbten Stoffen, besonders an Holz, bestimmten W. H. Schramm und A. Jungl (Färbz. 1906, 333). Die Lichtechtheit von Oberflächenfärbungen auf Hölzern wird durch eine Tiefenausdehnung über etwa 0,03 mm hinaus nicht oder nur unbedeutend erhöht. Eine Ausnahme machen indessen mittlere oder helle Färbungen von Blau. — Im allgemeinen dringt die Lichtwirkung bei dunklen oder satten Ausfärbungen weniger als bei hellen Ausfärbungen desselben Farbstoffs in die Tiefe. — Durch einmaliges gründliches Aufstreichen heißer wässeriger Farbstofflösungen erreicht man an den untersuchten Holzarten, Ahorn, Buche, Erle, Eiche, Fichte, Nuß, ein genügend tiefes Eindringen der Färbungen. Daraus geht hervor, daß man Holz kaum tiefer als bis

zu einer Tiefe von 0,03 bis 0,06 mm zu färben braucht, wenn die Färbungen vor mechanischer Abnutzung geschützt werden. Ist letzteres nicht der Fall, etwa an Gegenständen, die aus dem gleichen Grunde auch nicht mit schützenden Politur- oder Wachsschichten versehen werden können, so ist ein Tief- oder Durchfärben allerdings notwendig. — Dunkle Färbungen kann man weniger tief eindringen lassen, als helle Färbungen. — Für Pappe und Papiermaché gelten die gleichen Sätze, nur schiebt sich die Grenze der Lichtwirkung weiter in die Tiefe. Auch ist für die Färbungen eine Tiefe von mindestens 0,1 mm wohl notwendig.

Papier.

Vorrichtung zum Zerkleinern von Rohstoffen für die Papierfabrikation von E. Severin (D. R. P. Nr. 172 489) ist gekennzeichnet durch zwei horizontal übereinander liegende, nach verschiedenen Richtungen umlaufende Schneidräder mit zwischen Nabe und Radkranz schräg eingelassenen und sich gegenseitig kreuzenden Schneidmessern.

Verfahren zum Schleifen von Holz zur Herstellung von Holzschliff für die Papierfabrikation von L. Zeyen (D. R. P. Nr. 166 650) ist dadurch gekennzeichnet, daß die zu schleifenden Holzklötze vor dem Schleifen derart mit Einschnitten versehen werden, daß sie in einzelne scheibenartige Schichten, welche jedoch immer noch ein zusammenhängendes Ganze bilden, eingeteilt sind.

Zerfaserungsmaschine für Hadern, Zellstoff, Holz u. s. w. für die Papierfabrikation von K. Ereky (D. R. P. Nr. 166 651).

Verfahren zur Erzeugung von Halbstoff aus Torf von A. Kirner (D. R. P. Nr. 172 288 u. 173 357) ist dadurch gekennzeichnet, daß die zerkleinerte, sortierte Torfmasse zwischen verschiedenen, der Größe der einzelnen Sortierprodukte entsprechend gestellten Walzenpaaren gequetscht bez. geschliffen wird.

Verfahren zur Herstellung von Zellstoff für die Papierfabrikation aus Maisstielen, Zuckerrohr und ähnlichen markreichen Pflanzenstengeln von V. Drewsen (D. R. P. Nr. 170 009) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Stengel nach entsprechender Zerkleinerung ohne vorherige Scheidung ihrer Bestandteile mit einer einzigen Aufschlußflüssigkeit, vorteilhaft Ätzalkali, in einer für die Aufschließung sowohl des Marks als der Stengelrinde genügenden Stärke nur einmal gekocht werden, worauf, nach etw. Entfernung der bei der Kochung nicht angegriffenen Teile, auf Sieben oder durchlochten Platten von entsprechender Maschen- und Schlitzweite eine Trennung der Rinden von den Markzellen in bekannter Weise erfolgt.

Verfahren zum Aufschließen von pflanzlichen Stoffen aller Art, z. B. Stroh, Holz u. s. w., für die Papierfabrikation der Werschen-Weissenfelser Braunkohlen-A.-G. (D. R. P.

Nr. 166 411) ist gekennzeichnet durch die Verwendung von Kreosotnatron oder Kali und ähnlicher, bei der Behandlung oder Destillation von Teeren verschiedener Abkunft mit Natron- oder Kalilauge entstehender Produkte.

Verfahren, die bei der Zellstofffabrikation oder Verarbeitung auftretenden üblen Gerüche zu beseitigen, von L. Lewin (D. R. P. Nr. 176 690), ist dadurch gekennzeichnet, daß man die übel riechenden Produkte mit Oxydationsmitteln in Berührung bringt.

Papierstoff-Holländer mit in einer Erweiterung des Troges angeordneter Mahlwalze von F. Pitzler (D. R. P. Nr. 166 653).

Manchonwalze für Gautschpressen der Papiermaschinen von H. Füllner (D. R. P. Nr. 174 921).

Verfahren zur Herstellung von marmoriertem Papier auf der Papiermaschine mit Hilfe von klecksweise aufgebrachtem andersfarbigem Stoff von W. Westhelle (D. R. P. Nr. 166 895).

Herstellung wolkenähnlich gemusterter handgeschöpfter Papiere durch Einlaufenlassen von Farbstofflösungen sowie wässerigen Suspensionen von Lacken oder Erdfarben oder in viel Wasser dünn verteilten, anders als der Papierstoff gefärbten Papierfasern in den im Schöpfrahmen befindlichen Stoff der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 174 582) ist dadurch gekennzeichnet, daß man den Handschöpfrahmen vor dem Aufbringen des Papierstoffs in einen Behälter mit Flüssigkeit (Salzlauge, Wasser) so weit eintauchen läßt, daß die Luft von unten vollkommen abgeschlossen ist, wodurch das Abfließen des Siebwassers nach Bedarf verhindert werden kann, so daß ein wolkenähnliches Verteilen der aufgebrachten Farbe u. s. w. durch eine kammartige Verteilungsleiste möglich wird.

Verfahren zur Herstellung von Ätzeffekten auf Papier von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 175 959) ist dadurch gekennzeichnet, daß man das gefärbte feuchte Papier stellenweise mit einer Lösung von Hyraldit (Hydrosulfit-Formaldehyd) und zugleich mit schwachen Säuren oder sauer reagierenden Salzen tränkt, worauf das Papier auf heißen Cylindern oder ähnlichen Apparaten getrocknet wird.

Verfahren, Papier gegen mechanische Einflüsse widerstandsfähig zu machen, von T. Fritsch (D. R. P. Nr. 165 467), ist dadurch gekennzeichnet, daß geleimtes Papier nach dem Trocknen durch ein Schwefelsäurebad gezogen wird.

Verfahren zur Herstellung von undurchsichtigem oder keine Feuchtigkeit aufnehmendem Pergamentpapier von G. Sachsenröder (D. R. P. Nr. 171 133) ist dadurch gekennzeichnet, daß die die Undurchsichtigkeit bewirkenden oder die Feuchtigkeitsaufnahme hindernden Körper, wie Bariumsulfat, Metallseifen u. s. w., in feiner Verteilung dem Pergamentierbade zugefügt werden, zu dem Zwecke, den Papierstoff während der Pergamentierung mit den Körpern zu durchsetzen.

Fettdichtes, aus zwei Lagen zusamengesetztes Papier von G. Kirschbaum (D. R. P. Nr. 175 454) ist gekennzeichnet durch die Verwendung von zähem, gewöhnlichem Papier, welches mit einer Lage durch Pergamentierung oder auf andere Weise fettdicht gemachtem Papier durch Zusammenkleben innig verbunden ist.

Papier zum Verpacken von Schmierseife und ähnlichen durchschlagenden Waren von F. Martensen (D. R. P. Nr. 167 692) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Außenseite des Papiers mit einer Schicht von Mehl-, Stärkekleister o. dgl., die Innenseite dagegen mit einer Schicht von Paraffin, Stearin, Fett, Öl o. dgl. überzogen ist.

Trockenvorrichtung für auf beiden Seiten mit Farb- oder Gummiaufstrich zu versehendes Papier oder Gewebe mit innerhalb des Trockenraumes angeordneten zwei Reihen von Führungsstangen oder -rollen, über welche das zu behandelnde Material in zwei einander entsprechenden Spirallinien geführt wird, von C. H. Crowell (D. R. P. Nr. 174 656).

Trommelfilter mit aus Zellen gebildetem Trommelmantel und von den Zellen ausgehenden Abflußrohren, insbesondere zum Reinigen der Abwässer von Papierfabriken von E. Füllner (D. R. P. Nr. 167 355 u. 167 900).

Harzgehalt von Zellstoffen. Nach W. Herzberg (M. Materialpr. 1906, 175) beträgt der Harzgehalt der Sulfitzellstoffe rund 0,5 Proz., der der Natronzellstoffe 0,05 Proz.

Sulfitcelluloseablauge untersuchte H. Krause (Chem. Ind. 1906, 218). Mitscherlich-Ablaugen enthielten 0,47 bis 1,56 Proz. Zucker, Ablaugen nach Ritter-Kellner 0,89 bis 2,02 Proz. Zucker. Die genaue Bestimmung der einzelnen Kohlenhydrate ergab in 2 Ablaugen:

Mitscherlich-Ablauge.

Gesamtzucker			Pentosane	Hexane
1,48 Proz.			0,40 Proz.	0,21 Proz.
	darunter			
	Pentosen:	0,47 Proz.		
	Mannose:	0,48 „		
	Fructose:	0,28 „		
	Galaktose:	0,01 „		
	Dextrose:	—		
		1,24 Proz.		

Ritter-Kellner-Ablauge.

Gesamtzucker			Pentosane	Hexane
1,47 Proz.			0,29 Proz.	0,49 Proz.
	darunter			
	Pentosen:	0,41 Proz.		
	Mannose:	0,48 „		
	Fructose:	0,25 „		
	Galaktose:	0,01 „		
	Dextrose:	Spur		
		1,15 Proz.		

Die chemischen Vorgänge beim Sulfitkochverfahren besprach ausführlich A. Klein (Papierzg. 1906, 167). Von den zusammengesetzten Cellulosen werden die Lignocellulosen jetzt als Ester zwischen Lignin und Cellulosemolekül aufgefaßt. Das Lignin ist nach Klason eine glukosidartige Verbindung, wovon ein Teil eine Zuckerart oder Cellulose ist, der andere Teil aromatischer Natur. Dieser enthält eine Oxypropylengruppe $—CH=CH—CH_2OH$, ferner Methoxyl-, Hydroxyl- und Aldehydgruppen. Es ist etwa dem Coniferylalkohol verwandt. Je nach der Holzart ist dieser Teil des Ligninmoleküls verschieden. Beim Sulfitkochprozeß wird nun nach Klason schweflige Säure an die doppelte Bindung angelagert

$$\begin{matrix} =C \\ \| \\ =C \end{matrix} + H_2SO_3 = \begin{matrix} =CH \\ | \\ =CSO_2OH \end{matrix}$$

und so die Ligninsulfosäure als Kalksalz $C_{18}H_{19}O_8SCa_{1/2}$ gebildet. Der Anlagerung geht die Aufspaltung des Lignincelluloseesters voraus, während andere Zersetzung des Lignins unter Bildung aldehydartiger Verbindungen, die unter Anlagerung von Bisulfit in wasserlösliche Produkte übergehen, annehmen. Nach Ansicht derselben findet aber trotz Gegenwart von schwefliger Säure eine teilweise Oxydation der Aldehyde zu Säuren statt, die schwefligsaure Salze in Freiheit setzen, wofür das Ansteigen des Drucks im Kessel gegen Beendigung der Kochperiode als beweisend angesehen werden kann. Außer diesen Kondensationen kommt noch Esterbildung oder Sulfurierung in Frage. — Neben diesen Hauptreaktionen spielen sich zahlreiche Nebenvorgänge ab. Es wird Gips und freier Schwefel gebildet. Es entstehen Hexosen und Pentosen, ferner leimartige, durch Tannin fällbare Stoffe. Für den Gips ist die Entstehungsgleichung

$$3(HSO_3)_2Ca = 3CaSO_4 + H_2SO_4 + S + 2H_2O$$

wahrscheinlich; auch entsteht er durch Reduktion von Tannin unter Oxydation der schwefligen Säure. Mit dieser Anschauung steht die Tatsache in Übereinstimmung, daß es sehr schwer ist, aus gerbstoffreichen Hölzern Cellulose zu gewinnen.

Sulfitablauge. Nach L. Gottstein (Papierzg. 1906, 952) ist es für die Fischerei vorteilhaft, die Sulfitcelluloseabwässer nicht ununterbrochen, sondern stoßweise abzuleiten, indem bei letzterem Verfahren die übermäßige Wucherung von Pilzen vermieden wird. Befinden sich unterhalb der Cellulosefabrik Stauteiche oder Mühlen, so läßt sich das Verfahren nicht durchführen, da durch die Stauung die Ableitung doch wieder kontinuierlich wird.

Zellstoff aus Laubholz. Nach J. P. Korschilgen (Papierfabr. 1906, 343) nimmt mit dem spez. Gewichte des Holzes die Menge der erforderlichen Kochlauge zu, die Ausbeute an Zellstoff ab. Im Betriebe werden durchschnittlich 45 bis 48 k Zellstoff aus 100 k lufttrockenem Holz gewonnen. Am zweckmäßigsten wird Laubholzzellstoff mit 5 bis 6 Proz. Chlorkalk vorgebleicht, dann gekollert, wobei

1 bis 2 Proz. Chlorkalklösung zugeteilt werden. Für Laubhölzer wird in Amerika das Ritter-Kellnersche Sulfitverfahren im Großen angewandt. (Vgl. Papierzg. 1906, 949.)

Bleichen von Holzzellstoffen. Nach A. Klein (Wochenbl. Papier. 1906, 1197) beträgt bei Sulfitzellstoff der Chlorkalkverbrauch $12^1/_2$ bis 16 Proz. und der Stoffverlust 9 bis 15 Proz. Bei Natroncellulosen beträgt der Chlorkalkverbrauch 14 bis 18 Proz. bei 9 bis 12 Proz. Stoffverlust. und bei Sulfatcellulose 10 bis 15 Proz. Chlorkalkverbrauch bei 8 bis 10 Proz. Stoffverlust. Alkalische Reaktion der Bleichlauge verlängert die Bleichdauer. — Nach E. Kirchner genügen 27 bis 28 k Elektrolytchlor als Ersatz für 100 k Chlorkalk, diese stellen sich bei Wasserkraft (1 Pf. zu $1^3/_{10}$ Pfg.) auf etwa 7 Mk., während bei Dampfkraft (1 Pf. zu 7,2 k Dampf à 0,25 Pfg.) diese 8,50 Mk. kosten. (Hauptvers. Ver. d. Zellstofffabrikanten.)

Kraftpapier. Nach J. P. Korschilgen (Papierfabr. 1906, 740) gibt Manillahanf sehr zähes Papier, ebenso verschiedene Bastfasern, z. B. von Broussonetia papyrifera u. a. Diese sind leicht in lange, dünne einzelne Fasern zerlegbar, welche leicht verfilzen. Die schwedischen Kraftpapiere sind Nachahmungen. Ihr Rohstoff besteht aus verschiedenen Nadelholzarten, die größtenteils aus feinen, derbwandigen Herbst- und Winterzellen bestehen. Auf 100 k Holz werden 15 bis 18 k Ätznatron genommen und bei 6 bis 8 At. 15 bis 18 Std. zur Gewinnung von Kraftzellstoff gekocht. Die erhaltenen Fasern sind noch leicht verholzt ähnlich Manillahanf, und besitzen daher ihre natürliche Zähigkeit. Auch durch schwache Sulfitlösung läßt sich Kraftzellstoff gewinnen, der aber oft noch Holzsplitter enthält. Aus Stroh kann durch Kochen bei 5 At. mit 10 Proz. Kalk und 5 Proz. NaOH recht zähes Papier erhalten werden, das aber schon bedeutend weniger fest ist, als die vorstehend besprochenen Sorten.

Herstellung von Löschpapier. Nach W. Herzberg (Papierfabr. 1906, 681) ist für die Erhaltung der Löschfähigkeit möglichste Fernhaltung von Kalksalzen Vorbedingung. Man soll also den Baumwollstoff mit Soda statt mit Kalk kochen, mit Natriumhypochlorit statt Chlorkalk bleichen und weiches Fabrikationswasser verwenden.

Mangelnde Saugfähigkeit des Löschpapieres wird nach E. L. Selleger (Papierfabr. 1906, Hft. 35) durch Fibrillen und Zellstoffschleim veranlaßt. Der beste Rohstoff ist weiche Baumwolle, die am zweckmäßigsten im angefaulten Zustande verwendet wird. Der Stoff für Löschpapiere hat möglichst rösch zu sein und müssen die Holländer dünn eingetragen werden. Durch Zusatz von Nadelholzzellstoff wird das Papier fester, büßt aber an Saugfähigkeit ein.

Harzleim ist für Papier vorteilhafter als Gerbleim (Papierfabr. 1906, 400 u. 791).

Der Alaunzusatz bei der Harzleimung muß nach P. Klemm (Wochenbl. Papierf. 1906, 739 u. 959) so hoch sein, daß die

Gesamtsumme der im Papierstoff einer Reaktion mit Alaun fähigen Basen nicht so viel Schwefelsäure dem Alaune entziehen kann, daß drittel-basisch-schwefelsaure Tonerde entsteht. Deshalb hängt die zu verwendende Menge nicht allein von der Menge des Alkalis ab, das zur Bereitung des verwendeten Harzleimes dient, sondern es ist auch die Menge und Art der im Wasser gelösten Salze (und zwar der kohlensauren und schwefelsauren Erdalkalisalze und der Salze der alkalischen Erden), sowie die Menge der den Faserstoffen anhaftenden Salze zu berücksichtigen.

Celluloseacetate. Nach H. Ost (Z. angew. 1906, 993) ist das nach Cross und Bevan hergestellte Celluloseacetat kein Tetraacetat, sondern ein Triacetat. Dies Acetat ist identisch mit denjenigen Triacetaten, welche man nach den Verfahren von Lederer, sowie nach Bayer & Cp. erhält; alle diese Triacetate sind nicht Acetylderivate der unveränderten Cellulose, sondern einer durch Hydrolyse schwach gespaltenen Hydrocellulose, etwa $(C_6H_{10}O_5)_6 \cdot H_2O$.

Photographie (Pat.). Mehrschichtige photographische Platte oder Film von J. H. Smith (D. R. P. Nr. 165 544) ist dadurch gekennzeichnet, daß zwei oder mehr lichtempfindliche Schichten auf eine gemeinsame Unterlage aufgegossen sind und zwischen je zwei dieser Schichten eine neutrale, nichtdurchlässige Schicht aufgegossen ist, welche die nachträgliche Trennung der lichtempfindlichen Schichten gestattet.

Verfahren zur Herstellung von beiderseitig mit aus dem festen Rückstand einer Nitrocellulose-Lösung bestehenden Schichten überzogenen Gelatine-Häutchen für photographische und andere Zwecke von J. H. Smith (D. R. P. Nr. 168 397) ist dadurch gekennzeichnet, daß auf einer festen glatten Unterlage durch Aufguß von Gelatinelösung und nach dem Erstarren dieser Schicht folgenden Aufguß einer Nitrocellulose-Lösung zwei Teilhäutchen gebildet und die schwach angefeuchteten Gelatineschichten der beiden von der Unterlage abgezogenen Teilhäutchen durch Zusammenquetschen in innige Verbindung gebracht werden.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 176 321) werden als Schutzschicht für die Gelatineschicht solche Lösungen mit Ausnahme von Nitrocellulose-Lösung aufgegossen, welche beim Eintrocknen wasserdichte Schichten hinterlassen, wie z. B. Lösungen von Kautschuk, Guttapercha, Harzen, Balsamen, festen Fetten und Paraffinen, sowie Mischungen von solchen Lösungen, einschließlich solcher mit Nitrocellulose-Lösungen, gegebenenfalls unter Beimischung von flüssigen Ölen u. dgl.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 176 322) wird nach dem Abziehen des Häutchens von der Unterlage eine einen wasserdichten Rückstand hinterlassende Lösung auf die Rückseite der Gelatineschicht aufgetragen.

Lichtempfindliche Platten, Films o. dgl. von E. F. Beckwith (D. R. P. Nr. 170 963) ist dadurch gekennzeichnet, daß die

Empfindlichkeit der in der Fläche der Schicht nebeneinanderliegenden Teile an verschiedenen Stellen verschieden ist.

Verfahren zur Herstellung selbsttonender Chlorsilber-Auskopierpapiere mit chlorgoldhaltiger Emulsion von Kraft & Steudel (D. R. P. Nr. 176 323) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Emulsion zwecks besseren Tonens der Papiere Bleisalze zugesetzt werden.

Photographisches Papier mit Schutzschicht von E. Hoffsümmer (D. R. P. Nr. 171 610) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzschicht aus einer dünnen Papierlage besteht, zum Zwecke, in Bezug auf einen des für die Herstellung des Papiers erforderlichen Papierstoffes, nämlich für die von der dünnen Papierlage bedeckte Unterlage, unabhängig von der Reinheit und Zusammensetzung zu sein.

Verfahren zum Aufbringen von Emulsionen auf photographische Rohpapiere, welche mit Fetten, Wachs u. dgl. getränkt oder überzogen sind, von E. Mertens (D. R. P. Nr. 176 318), ist dadurch gekennzeichnet, daß diese Papiere zunächst durch Tränkung oder Anstrich mit einem dünnen Harzüberzug versehen werden, zum Zwecke, die später aufzutragende Emulsion besser haftend zu machen.

Photometrisches Verfahren, bei dem die Lichtmessung durch Vergleichung von durch Einwirkung von Licht und von Entwicklern auf stark lichtempfindlichen Schichten entstehenden Färbungen mit festgelegten Farben geschieht, von E. Mertens (D. R. P. Nr. 176 319), ist dadurch gekennzeichnet, daß die lichtempfindliche Schicht schon während der Lichteinwirkung mit photographischem Entwickler benetzt wird.

Verfahren zur Herstellung von Farbenphotographien nach dem Mehrfarbenverfahren unter Übereinanderschichtung der einzelnen, in abziehbaren Silberemulsionsschichten erzeugten und in der entsprechenden Farbe getonten Monochrombilder der Chemischen Fabrik auf Aktien (vorm. Schering) (D. R. P. Nr. 169 313) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Teilpositive sämtlich oder zum Teil auf durchsichtigen, mit den abziehbaren Silberemulsionsschichten belegten Folien hergestellt werden.

Acetylcelluloseemulsionen für photographische Zwecke der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 169 364) sind dadurch gekennzeichnet, daß sie als Emulgierungsmittel die nach dem Verfahren des Pat. 153 350 erhältlichen alkohollöslichen Acetylcellulosen enthalten.

Verfahren zur Herstellung lichtempfindlicher photographischer Schichten mit Leukokörpern organischer Farbstoffe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 171 671) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Leukokörper im Gemenge mit solchen organischen Verbindungen zur Anwendung ge-

langen, welche leicht abspaltbare Stickstoff-Sauerstoffgruppen besitzen, unter Umständen unter gleichzeitiger Benutzung von Sauerstoffüberträgern.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 175 459) werden dem Gemenge von Leukokörpern mit Stickstoff-Sauerstoffgruppen abspaltenden Körpern Basen der Chinolinreihe hinzugefügt.

Verfahren zum Hervorrufen einer die aktinischen Strahlen ausschließenden Färbung des Entwicklerbades für photographische Aufnahmen der Société Anonyme des Plaques et Papiers Photographiques A. Lumière et ses Fils (D. R. P. Nr. 172 706) ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch aus einem pikrinsauren Salz und schwefligsaurem Alkali der Entwicklerlösung hinzugesetzt wird.

Mit aus Elementarfiltern der verschiedenen Grundfarben zusammengesetztem Mehrfarbenfilter versehene lichtempfindliche Platte zur Herstellung von Photographien in natürlichen Farben derselben Société (D. R. P. Nr. 172 851) ist dadurch gekennzeichnet, daß die in bekannter Weise zwischen der Emulsionsschicht und deren Träger angeordnete Farbrasterschicht aus entsprechend angefärbten kleinen organisierten Gebilden einer Größenordnung (mikroskopischen Organismen, wie Hefepilzen, Bakterien oder Stärkekörnern u. dgl.) besteht.

Herstellung einer für die Entwickelung des photographischen Bildes verwendbaren Verbindung des Hydrochinons. Dieselbe Société (D. R. P. Nr. 174 689) löst in 7 *l* Wasser unter Kochen 2 k Methol und 700 g Hydrochinon auf. Nachdem diese Lösung auf etwa 60 bis 65° abgekühlt ist, wird ihr eine zweite Lösung von 2,4 k wasserfreiem schwefligsaurem Natrium in 1 *l* lauwarmen Wassers zugesetzt, worauf die Verbindung aus dem Gemisch der beiden Lösungen ausfällt und von der Flüssigkeit getrennt wird. Die wässerige Lösung besitzt bei Gegenwart von schwefligsaurem Natron hervorragende Entwicklereigenschaften.

Vorrichtung zum Einlegen, Entwickeln, Waschen und Fixieren von photographischen Platten oder Films bei natürlichem oder künstlichem Lichte von H. Tirmann (D. R. P. Nr. 173 454).

Aus zwei ineinander gesetzten cylindrischen Behältern gebildetes durchsichtiges Entwickelungsgefäß für Films von H. Barczewski (D. R. P. Nr. 173 359) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Behälter fest miteinander verbunden und in ihren Durchmessern so gewählt sind, daß nur ein enger Zwischenraum zur Aufnahme des Entwicklers und des Films zwischen ihnen verbleibt.

Vorrichtung an photographischen Objektiven zum Ausschalten von Lichtstrahlen durch Filter von ungleichmäßiger stetig oder unstetig sich ändernder Absorptionsfähigkeit von C. L. A. Brasseur

(D. R. P. Nr. 176 320) ist dadurch gekennzeichnet, daß diese Filter in unmittelbarer Nähe der Blende, parallel zu ihr und senkrecht zur optischen Achse verschiebbar angebracht sind.

Photographisches Verfahren für die Reproduktion von nach dem Zweifarbenprozeß erzeugten Aufnahmen von J. K. Heuberger (D. R. P. Nr. 174 144) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Gelbfärbung der nach dem betreffenden Negativ erzeugten Kopie von der Rückseite des Bildes aus und hierauf die Lichtempfindlichmachung einer auf die untere Bildschicht aufgetragene Gelatineschicht für die Blaukopie erfolgt.

Verfahren zur Herstellung zur indirekten Katatypie geeigneter Pigmentbilder der Neuen photographischen Gesellschaft (D. R. P. Nr. 171 135) ist dadurch gekennzeichnet, daß den wie üblich entwickelten Pigmentbildern Katalysatoren einverleibt werden, und daß die Pigmentbilder dann in üblicher Weise auf Gelatineunterlagen übertragen werden.

Verfahren zur Herstellung von photographischen Bildnissen mit beliebigem Hintergrund unter Benutzung von Hintergrunddiapositiven, die bei der Aufnahme der Figur vor der lichtempfindlichen Schicht angeordnet sind, von F. J. Dischner (D. R. P. Nr. 172 240).

Verfahren zur Herstellung von Dreifarbenrastern für die Farbenphotographie von R. Krayn (D. R. P. Nr. 167 232) ist dadurch gekennzeichnet, daß dünne, durchsichtige, in den drei Grundfarben gefärbte, schnelltrocknende Schichten aus Kollodium oder anderem geeigneten Stoff in stets gleichbleibender Aufeinanderfolge der Farben so oft übereinander gegossen werden, bis die Summe der Einzelschichten einen Block von gewünschter Stärke ergibt, worauf der Block quer zur Schichtung in dünne Platten zerschnitten wird, welche poliert werden.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 167 613) werden zunächst dünne, durchsichtige, in den drei Grundfarben gefärbte Blätter aus Celluloid oder anderem geeigneten Stoff hergestellt, welche so oft in stets gleichbleibender Aufeinanderfolge der Farben übereinander geklebt werden, bis die Summe der Einzellagen einen zur Querteilung genügend starken Block ergibt.

Verfahren zur Herstellung eines haltbaren Chrompräparates zur Sensibilisierung von Gelatine-, Gummi-, Zuckerschichten u. dgl. für Licht- und Pigmentdruck und die verwendeten Reproduktionsarten der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 166 292) ist dadurch gekennzeichnet, daß man eine Lösung von geeigneter Konzentration aus einem Bichromat, Wasser und Aceton herstellt.

Skalenraster von T. Dittmann (D. R. P. Nr. 166 582) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Tonfelder der Rasterelemente durch Grenzlinien eingefaßt sind.

Kamera mit in die Kasette eintretendem und sich unmittelbar an die Aufnahmeplatte anlegendem Farbenraster von C. L. A. Brasseur (D. R. P. Nr. 173027).

Mit lichtempfindlicher Schicht versehene Flachdruckplatten von O. Berger (D. R. P. Nr. 171072) sind dadurch gekennzeichnet, daß zwischen Unterlage und lichtempfindlicher Schicht eine aus pulverförmigen Substanzen hergestellte, in Breiform aufgetragene und zu einer festen, wasserundurchlässigen Schicht eingetrocknete Masse angeordnet ist.

Verfahren zur Herstellung von Pigment-Schichten für photographische Zwecke von K. Pflanz (D. R. P. Nr. 167752) ist dadurch gekennzeichnet, daß man auf geeignete Unterlagen zuerst eine Farbschicht und darüber eine chromierte oder zu chromierende Eiweiß- oder Eiweißderivat- oder Kolloidschicht aufbringt.

Verfahren zur Herstellung autotypischer Negative durch Belichtung mit zwei verschiedenen Rastern von C. Richter (D. R. P. Nr. 167840) ist dadurch gekennzeichnet, daß zur Verminderung der Druckelemente in den Lichtern als erster Raster ein gewöhnlicher Kreuzraster mit dunklen Linien und als zweiter Raster ein solcher benutzt wird, der an den den Öffnungen des ersten Rasters entsprechenden Stellen in regelmäßiger Abwechselung gedeckte und ungedeckte Elemente enthält.

Verfahren zur Herstellung von Farbformen für den Buntdruck nach einem Negativ durch Übermalen von positiven, nach dem Negativ hergestellten Papierbildern von F. Münch (D. R. P. Nr. 166500) ist dadurch gekennzeichnet, daß zwecks leichterer Aussonderung der Farben und Erzielung einer reicheren Tonskala als Papierbilder verschieden tief kopierte Kontaktkopien verwendet werden.

Autotypische Tiefdruckformen von E. Mertens (D. R. P. Nr. 166499) sind gekennzeichnet durch eine enge und eine weite Rastrierung, von denen die enge dem Bildcharakter angepaßt ist, während die weite nur zur Rakelführung bestimmt ist.

Verfahren zur Herstellung von Druckwalzen für den photomechanischen Druck durch Einätzung eines rastrierten Bildes von E. Mertens (D. R. P. Nr. 170964) ist dadurch gekennzeichnet, daß das rastrierte Bild durch Kopieren auf eine lichtempfindliche Schicht, Übertragen der belichteten Schicht auf die Walze und Entwickeln auf der Walze erhalten wird.

Verfahren zur Herstellung von photomechanischen Druckformen, bei denen die durch Entwickelung ausgewaschenen Stellen einer belichteten Chromatschicht drucken, von Klimsch & Cp. (D. R. P. Nr. 168393), ist dadurch gekennzeichnet, daß zuerst die Entwickelung ohne Entsäuerungsmittel und dann die Entsäuerung durch eine besondere Behandlung der fertig entwickelten Platte mit einem Entsäuerungsmittel vorgenommen wird.

Verfahren zur Herstellung von Gelatinebildern (Woodburydrucken) von J. Livingston (D. R. P. Nr. 165 970) ist dadurch gekennzeichnet, daß als Druckform ein photographisches Relief dient, das durch einen elektrolytischen Metallniederschlag verstärkt ist.

Verfahren zur Herstellung von Druckformen durch galvanische Abformung von vor dem Aufquellen leitend gemachten photographischen Gelatinequellreliefs von L. Weis (D. R. P. Nr. 165 527) ist dadurch gekennzeichnet, daß der leitende Überzug durch Einwalzen der belichteten Gelatineschicht mit einem Bindemittel, wie Wachsfirnis, und Einstäuben mit einem leitenden Pulver, wie Graphit oder Metallbronze, erzeugt wird.

Verfahren zur Herstellung von Lichtdruckformen, insbesondere für Plakatdruck, von C. Schaack (D. R. P. Nr. 163 706), ist gekennzeichnet durch die Verwendung von Papiernegativen.

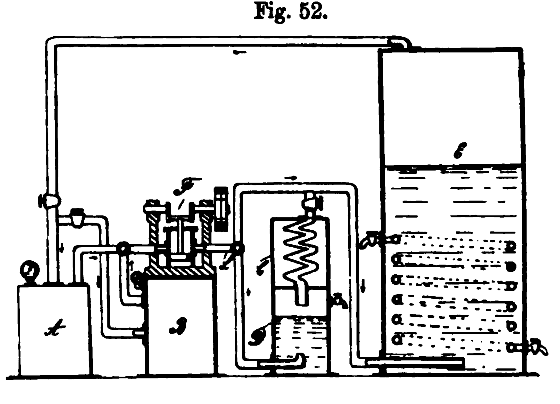
V. Gruppe.

Sonstige organisch-chemische Industrie.

Fette und Schmiermittel.

Das Verfahren zum Raffinieren und Konservieren von Fetten und Ölen u. dgl. von P. Piek (D. R. P. Nr. 166 866) besteht darin, daß man die Fette in bekannter Weise mit getrockneten, heißen, indifferenten Gasen, beispielsweise Kohlensäure, behandelt, was zweckmäßig in einem Kreislauf der Gase geschieht, und weiter die Neutralisierung von etwa vorhandenen freien Fettsäuren durch trockenes gasförmiges Ammoniak, zweckmäßig gleichfalls im Kreislauf, bewirkt. In Fig. 52 bezeichnet *A* den Behälter für die Kohlensäure oder das sonst zu benutzende Gas, *CD* die Vorrichtung zum Trocknen und Erhitzen dieses Gases. *B* ist der Ammoniakbehälter, *F* eine Pumpe, welche je nach Bedarf die Kohlensäure u. s. w. auf dem Wege *CD* oder das Ammoniakgas direkt in den Behälter *E* drückt, in dem sich das zu behandelnde Fett, Öl u. s. w. befindet. Die Leitungen sind mit den erforderlichen Ventilen versehen. Die Pumpe *F* saugt das Gas an und preßt es zunächst in den Behälter *CD*. Der untere Teil dieses Behälters ist mit einem geeigneten Trockenmittel, wie Chlorcalcium oder Schwefelsäure, beschickt, während der obere Teil Ein- und Auslaßstutzen für Dampf sowie eine Schlange enthält, die durch den Dampf erhitzt und von dem Gase durchströmt wird. Letzteres tritt dann weiter unten in *E* ein, von wo es, nachdem es das Fett u. s. w. durchstrichen hat, in den

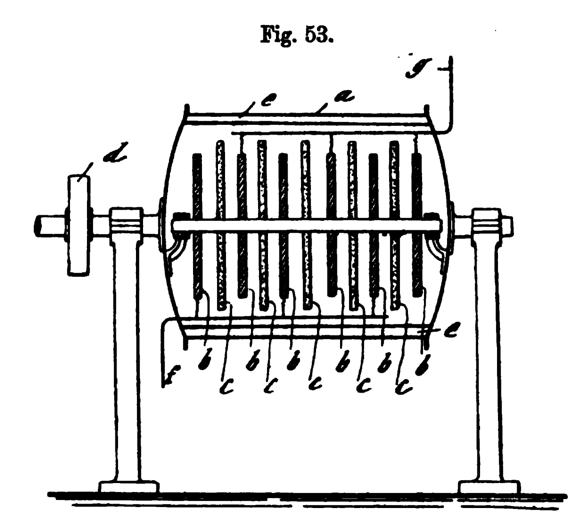
Fig. 52.



Apparat A zurückkehrt. Soll die Neutralisierung mittels des gasförmigen Ammoniaks erfolgen, so werden A und CD abgesperrt, worauf das Ammoniak von der Pumpe F direkt nach E gedrückt und von dort auf dem kürzesten Wege nach B zurückgeführt wird.

Verfahren zur Geruchlosmachung von Fischöl von A. de Hemptinne (D. R. P. Nr. 169 410) ist dadurch gekennzeichnet, daß man das in Bewegung gehaltene Öl in einer Wasserstoffatmosphäre der Einwirkung von elektrischen Glimmentladungen aussetzt. — Man füllt eine gewisse Menge des Fischöles in eine Trommel *a* (Fig. 53), in welcher auf einer gemeinschaftlichen Achse eine Reihe von Platten bez. Scheiben mit gegenseitigem Abstand von einigen Millimetern angeordnet sind, die abwechselnd aus Metall und aus Glas oder einem anderen geeigneten Stoff bestehen. Von den Metallscheiben *b* sind die ungeradzahligen unter sich und mit dem einen Pol einer Elektrizitätsquelle durch einen Leiter *f* verbunden; ebenso sind die geradzahligen Metallscheiben unter sich und mit dem entgegengesetzten Pol durch einen Leiter *g* in Verbindung. Die Glasscheiben *c* haben größeren Durchmesser als die Metallscheiben. Die Trommel wird vermittels Riemscheibe *d* in Drehung versetzt. Sie ist auf der Innenwandung parallel zur Achse mit Schöpfrinnen *e* besetzt, welche Öl aus dem unten befindlichen Trommelteil schöpfen und oben auf die Scheiben ausgießen, so daß dieselben von einer dünnen Ölschicht überrieselt werden. Sobald die Trommel mit Wasserstoff gefüllt ist, bewirkt man die elektrischen Entladungen. Indem nun Wasserstoff vom Öl gebunden wird, verliert dieses allmählich seinen Geruch. Von Zeit zu Zeit hält man die Trommel an und ersetzt den aufgebrauchten Wasserstoff. Die Trommel ist zur Einführung des Wasserstoffs und zum Ablassen des behandelten Öles mit Hähnen geeignet versehen. Sie kann auch beheizt werden.

Fig. 53.



Verfahren zur Gewinnung von Fettstoffen aus Eingeweiden u. dgl. von Ch. St. Wheelwright (D. R. P. Nr. 165 576) ist dadurch gekennzeichnet, daß die in einen geschlossenen, mit Dampf

beheizten Behälter eingebrachten Rohstoffe mit einer central angeordneten Transportschnecke in einem diese dicht umschließenden, an einer oder mehreren Stellen mit Durchlaßöffnungen versehenen, nahe bis zum unteren Boden des Aufnahmebehälters reichenden Cylinder hochbefördert werden, wobei die infolge der pressenden Wirkung der Schnecke von den festen Bestandteilen getrennte fetthaltige Flüssigkeit an den durchbohrten Stellen des Cylinders in diesen letzteren umschließende Kammern fließt und mittels Saugpumpe nach einem Sammelbehälter geleitet wird, während die Rückstände zunächst von der Transportschnecke in einen den oberen Abschluß des Cylinders bildenden Behälter gelangen und dann durch geeignete Vorrichtungen ebenfalls nach einem Sammelbehälter geführt werden.

Verfahren zur Beseitigung der bei der Reinigung von Fettstoffen, Harzen und Kohlenwasserstoffen mit Alkalien oder Erdalkalien entstehenden Emulsion mittels Druck. C. Fresenius (D. R. P. Nr. 171 668) empfiehlt die Temperatur bis höchstens 85° zu bringen und den nötigen Druck auf eine andere Weise zu erzeugen, als durch Verdampfung von Wasser. Dies geschieht am besten, indem man die Emulsion der Einwirkung eines unter dem entsprechenden Druck stehenden indifferenten Gases aussetzt. Man kann dabei zur Erzielung der gewünschten Wirkung den Druck des Gases beliebig steigern, ohne die Temperatur verändern bez. erhöhen zu müssen, und man vermeidet infolgedessen vollkommen die Gefahren, welche durch zu hohe Temperaturen entstehen. Da diese Gefahren nicht mehr bestehen, so ist auch die Anwendung irgendwelcher Schutzmittel, wie Kohle oder Walkerde, nicht mehr nötig, und man ist außerdem im stande, nicht nur Fette und fette Öle, sondern auch Harze, Trane und Kohlenwasserstoffe auf diese Weise zu reinigen.

Verfahren zum Extrahieren von Fett und Wachs aus feuchten Rohstoffen der Naßextraktion (D. R. P. Nr. 179 449) ist dadurch gekennzeichnet, daß diese in einem Extraktionsapparate mit den Dämpfen eines der unter 100° siedenden Lösungsmittel, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Alkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Äther, unter Ausschluß von Benzin, behandelt und die Dämpfe des Lösungsmittels in bekannter Weise mit den Wasserdämpfen in einer besonderen Vorlage kondensiert werden. — In erster Linie sollen nach dem Verfahren Torf, Braunkohle, geformter Sedimentschlamm von Abwässern und ähnliche verhältnismäßig stark wasserhaltige Materialien unzerkleinert ausgezogen werden. Des weiteren lassen sich hierdurch auch Wolle und ganze Früchte, so beispielsweise auch frische Palmfrüchte, mit Vorteil ohne voraufgehendes Trocknen ausziehen. — Nachdem das auszuziehende Gut in den Cylinder eingefüllt ist, wird die Lösungsflüssigkeit, z. B. Benzol, in der Destillierblase durch indirekten Dampf oder andere zweckmäßige Heizung zum Sieden gebracht. Die entstehenden Dämpfe gelangen in den Cylinder, durchstreichen das auszuziehende Gut und führen das Wasser mit sich. Dieses geht mit dem

Destillat über, durchzieht den Kühler und wird mit dem Lösungsmittel in einer besonderen Vorlage aufgefangen, in der Lösungsmittel und Wasser getrennt werden können. Ein anderer Teil der Dämpfe des Lösungsmittels verdichtet sich in dem als Dephlegmator wirkenden Extraktionsgefäß und rieselt gleichmäßig dem Dampfstrome entgegen über die nunmehr warme Masse zurück. — Da naturgemäß die sich verdichtende Flüssigkeit die höher siedenden Anteile und damit die gelösten Substanzen enthält, so fließt das ganze Extrakt in die Blase zurück und sammelt sich hier fast frei von dem Lösungsmittel an, das zusammen mit den verdichteten Wasserdämpfen das Destillat bildet. Der beim ausgezogenen Gut verbleibende Rest des Lösungsmittels wird durch direkten oder indirekten Dampf übergetrieben. Das Extrakt wird aus der Blase in bekannter Weise, am besten noch heiß, abgelassen und kommt roh oder weiter verarbeitet zur Verwendung.

Verfahren zur Wiedergewinnung von Lösungsmitteln bei der Extraktion fetthaltiger Stoffe, wobei die Lösungsmittel nur unmittelbar unter ihrem Siedepunkt gekühlt werden, von H. Kirchner (D. R. P. Nr. 178185), ist dadurch gekennzeichnet, daß die flüssigen Produkte so tief unter den Flüssigkeitsspiegel eines Scheidegefäßes geleitet werden, daß die Flüssigkeitssäule dem größten in dem Kühler vorhandenen Gasdruck das Gleichgewicht hält, zu dem Zweck, die Kondensate an beliebigen Stellen des Kühlers auch dann ablassen zu können, wenn sie unter dem Gasdruck im Kühler stehen.

Verfahren, um Tetrachlorkohlenstoff mit Wasser mischbar zu machen, von J. Stockhausen (D. R. P. Nr. 169930), ist gekennzeichnet durch die Benutzung von sulfonierten Ölen und Fetten, insbesondere Türkischrotölen, oder die Verwendung der aus sulfoniertem Ricinusöl nach Pat. 113433 (J. 1900, 550) oder aus anderen sulfonierten Fetten und Ölen auf ähnliche Weise erhaltenen gelatineartigen Seifen als emulgierende Mittel. — 1 Teil der gelatineartigen Seife wird in $^1/_2$ bis 1 Teil Wasser gelöst und die Lösung kalt oder warm mit 1 bis 2 Teilen Tetrachlorkohlenstoff verrührt. Bei zweckmäßigem Arbeiten, insbesondere bei Zusatz einer größeren Menge Alkali lassen sich auch bedeutend größere Mengen Tetrachlorkohlenstoff noch in Lösung bez. Emulsion bringen. Konzentrierte Seifenlösungen liefern hierbei gallertartige Massen, die sich in jedem Verhältnis mit Wasser mischen lassen. Aber auch dünnere heiße oder kalte Seifenlösungen bringen recht beträchtliche Mengen von Tetrachlorkohlenstoff völlig zur Lösung und geben mit Wasser in jedem Verhältnis weiter zu mischende Emulsionen. Die Mischung von Tetrachlorkohlenstoff mit der gelatineartigen Seife läßt sich außer zur Entfernung von Mineralölflecken aus Stoffen auch noch für sonstige Zwecke der Ölemulgierung verwerten, z. B. in der Lederindustrie, ferner in den verschiedenen Spinnereibetrieben als Schmelze bez. als Mittel zur Emulgierung billiger Öle jeder Art, für einzelne Zwecke der Appretur, bei denen man durch Zusatz der Mischung zu dünnen flüssigen Appreturmassen eine

sonst eintretende Ausscheidung von Fetten verhindern kann, in der Schlichterei und Färberei.

Bei der Knochenentfettung mit Tetrachlorkohlenstoff ist nach A. Bolis (Chemzg. 1906, 1117) zu beachten, daß Tetrachlorkohlenstoff Gußeisen angreift.

Tetrachlorkohlenstoff ist nach Mitteilung der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron empfehlenswert für Entfettung der Knochen, Lederleimrückstände, Fettrückstände, Ölsaatpreßkuchen, Bleicherden aus der Pflanzenöl-, Ceresin- und Paraffinindustrie, sowie gebrauchte Öl- und fetthaltige Putzwolle und Baumwollabfälle. Da der Tetrachlorkohlenstoff noch die Eigenschaft hat, auch vollkommen feuchte Stoffe mit sehr hohem Wassergehalt glatt zu entfetten, so eröffnet sich eine Aussicht für ganz neue Verwendungsgebiete, für welche die Benutzung von Benzin bekanntlich ausgeschlossen ist. Hierbei wird noch hervorgehoben, daß eine Tetrachlorkohlenstoff-Extraktionsanlage überall, selbst mitten in einer Stadt errichtet werden kann; denn irgend welche Gefahren für die Nachbarschaft sind ausgeschlossen. — Allerdings müssen für die Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff stets homogen verbleite oder homogen verzinnte und mit Spezialarmaturen ausgerüstete Apparate gebraucht werden, da ungeschütztes Eisen von Tetrachlorkohlenstoff nicht unwesentlich angegriffen wird. — Ferner hat sich der Tetrachlorkohlenstoff in der Industrie der Harze und Lacke neuerdings vorteilhaft eingeführt. Tetrachlorkohlenstoff löst eine große Anzahl von Harzen schon in der Kälte auf, so daß in vielen Fällen eine Herstellung von Firnissen und Lacken auf kaltem Wege ermöglicht wird. — Als Fleckenreinigungsmittel wird Tetrachlorkohlenstoff seit längerer Zeit sowohl in Chemischen Waschanstalten und Färbereien, als auch im Handgebrauch des Publikums verwendet. Gerade hierbei erkennt man die Hauptvorzüge dieses neuen Lösungsmittels, nämlich Feuersicherheit und Ausschluß von Explosionsgefahr, ohne weiteres an. Dagegen hört man immer wieder die Ansicht äußern, daß der Tetrachlorkohlenstoff wegen seiner anästhesierenden, dem Chloroform ähnlichen Eigenschaften dem Petroleumbenzin nachstehe. Diese Ansicht ist aber nicht richtig. Denn das Benzin ist nicht nur feuergefährlich und explosiv, sondern es übt auch zweifellos narkotische Wirkungen aus. — Gewiß ist die feuerlöschende Wirkung des Tetrachlorkohlenstoffs unbestreitbar. Trotzdem müssen Gemische von Petroleumbenzin mit 25 Proz. Tetrachlorkohlenstoff noch gut brennbare Flüssigkeiten sein. Eine Nachprüfung der Brennbarkeit der Mischungen von gewöhnlichem Handelsbenzin (spez. Gewicht 0,705 bei 15°, Siedepunkt 60 bis 120°) mit Tetrachlorkohlenstoff hatte folgendes Ergebnis: Setzt man zu 20 Vol. Benzin 80 Vol. Tetrachlorkohlenstoff, so läßt sich diese Mischung (bei einer Temperatur von 20 bis 25°) zwar entzünden, die Flamme erlischt aber infolge der Wirkung der Tetrachlorkohlenstoffdämpfe momentan. Schon bei einem Mischungsverhältnis von 30 Benzin und 70 Tetrachlorkohlenstoff hält sich die Flamme etwa 10 Sekunden. Mischt man aber 40 Vol.

Benzin und 60 Vol. Tetrachlorkohlenstoff, so brennt die Flüssigkeit, einmal entzündet, weiter. Steigert man den Benzingehalt noch mehr, so wird die Brennbarkeit des Gemisches natürlich noch größer, so daß die Mischung von 100 Teilen Benzin und 25 bis 30 Teilen Tetrachlorkohlenstoff jedenfalls eine gut brennbare Flüssigkeit darstellt.

Zur Gewinnung des Öles aus Cocosnuß, Baumwollsamen, Sesam oder Oliven werden diese nach Gesner (Corps gras 1906, 2) zerkleinert und mit Natriumsilikatlösung erwärmt. — Nach Tanquerel (das. S. 290) werden Oliven mit einer Lösung Alkalichlorid auf 65° erwärmt.

Abfallfette, welche durch Behandlung von Lederabfällen und Wollabfällen mit Benzin gewonnen werden, bespricht A. Löb (Chemzg. 1906, 935).

Die Giftwirkung von Preßrückständen der Erdnußölfabrikation ist nach E. Krüger (Chemzg. 1906, 999) noch unaufgeklärt.

Vogelbeeren, Sorbus aucuparia, enthalten nach L. van Itallie (Arch. Pharm. 1906, 164) 22 Proz. eines fetten, rasch trocknenden Öles.

Manihotöl. Nach G. Fendler und O. Kuhn (Chem. Rev. 1906, 33) ist die Euphorbiacee Manihot Glaziovii als kautschukliefernder Baum bekannt. Die Samen sind durchschnittlich etwa 14 bis 15 mm lang, 10 bis 11 mm breit und 6 bis 7 mm dick, flach-eiförmig. Die Samenschale ist glänzend, meist dunkelbraun. Die Samen enthalten 10 Proz. fettes Öl.

Surin-Fett. Nach J. Lewkowitsch (Anal. 1906, 34) stammte das untersuchte Fett wahrscheinlich von dem Samen einer Spezies von Palaquium. Es war bezeichnet „Minyak surin von Perak, Straits Settlement“. Die Fettsäuren bestehen augenscheinlich aus einem Gemisch von Stearin- und Ölsäure. Der hohe Gehalt an Stearinsäure macht das Fett wertvoll für die Kerzenindustrie, falls das Unverseifbare nicht hindert. Die Samen von Palaquium Pisang, Burck (Sumatra), sollen 45 Proz. eines bitteren gelblichen Fettes liefern, das im Handel unter dem Namen „Balam-Talg“ bekannt ist. Aus den Samen von Palaquium oleosum, Blanco (Sumatra), preßt man ein weißes, weichliches Fett (Suntei-Talg). Palaquium oblongifolium, Burck (Borneo), soll ein hartes weißes Fett liefern (Njatuo-Talg), hauptsächlich aus „Stearin“ bestehend. Es wird in West-Borneo zu Speisezwecken verwendet.

Cocosfett. Nach J. Reijst (Pharm. Weekbl. 1906, 117) unterscheidet man in Indien zwischen „Koprafett“ (aus dem getrockneten Endosperm der Nuß gewonnen, als Lampenöl und für billige Salben verwendbar) und „Klapperöl“ (aus frischem Endosperm, als Speisefett brauchbar). Die Qualität des nach Europa gelangenden Koprafettes beurteilt man nach dem Gehalt an freien Fettsäuren (bis zu 25 Proz.), ferner nach dem Geruch und der Farbe. Zur technischen Verwertung preßt man das Fett bei etwas erhöhter Temperatur und scheidet es in Cocosöl für die Seifenfabriken und Cocosstearin für die Kerzenfabrikation.

Zur Verwertung des Rohfettes als Speisefett wird dasselbe raffiniert, mit Alkali neutralisiert und dann als Laureol, Palmin, Kunerol, Vegetalin, Pflanzenbutter, Mannheimer Cocosbutter, Alben, Lactin, Nutrein, Nukolin, Cocolin, Cesarin u. s. w. in den Handel gebracht.

Das Ranzigwerden von Cocosnußöl wird nach Herbert und Walker (Philippine Journ. 1906, 117) besonders durch Schimmelbildung veranlaßt. (Vgl. Chemzg. 1906, 132 u. 374.)

Die fermentative Spaltung der Fette bespricht S. Fokin (Chem. Rev. 1906, 130 u. 163).

Zur Zerlegung von Produkten, welche Wollfett oder die wasserabsorbierenden Bestandteile des Wollfettes enthalten, empfiehlt J. Lifschütz (D. R. P. Nr. 171 178) das Verfahren des Pat. 163 254 (J. 1905, 531). Darnach kann die Fraktion 2° der Wollfettalkohole als Hauptrepräsentant der wasserabsorbierenden Anteile für Wollfett angesehen werden. 2 bis 3 Teile dieser Fraktion wurden mit 97 bis 98 Teilen Paraffinsalbe verschmolzen, so daß die Komposition über 200 Teile Wasser aufzunehmen vermochte. 10 Teile dieser Komposition wurden in 90 Teilen Benzin gelöst und nach Pat. 163 254 (J. 1905, 531) mit Knochenkohle behandelt. Nach Ablassen der Lösung erhält man die Paraffinsalbe, die nur wenig oder gar kein Wasser aufnimmt, während aus der Knochenkohle die Fraktion 2° nach dem Verfahren des Hauptpatentes leicht isoliert werden kann.

Zerlegung von Wollfett. Nach Angabe der Aktiengesellschaft norddeutsche Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei (D. R. P. Nr. 178 804) ist es bei Pat. 163 254 nicht erforderlich, zur Extraktion der Lanogene aus der Knochenkohle die Lösungsmittel (Spiritus, Äther u. s. w.) allein zu verwenden, vielmehr genügt schon, wenn diese Lösungsmittel in selbst großer Verdünnung mit den viel billigeren Mitteln zur Verwendung kommen, welche für sich nicht im stande sind, die Lanogene von der Kohle zu trennen. So genügte z. B. Benzin, welchem nur 5 bis 10 Proz. Spiritus von 95° beigemengt wurde, vollständig, um die Lanogene von der Kohle quantitativ zu trennen, so daß selbst absoluter Alkohol nachher aus der so extrahierten Kohle nichts mehr auszog.

Verfahren zur Herstellung leicht und haltbar emulgierender Fettstoffe der Gesellschaft zur Verwertung der Bolegschen wasserlöslichen Mineralöle (D. R. P. Nr. 167 847) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die tierischen und pflanzlichen Öle, Fette und Wachsarten bei Temperaturen von ungefähr 60 bis 80° mit den nach Pat. 122 451 hergestellten, wasserlöslich gemachten Mineralölen verrührt. — Carnaubawachs wird dadurch löslich gemacht, daß man 25 Proz. der wasserlöslichen Mineralöle als Emulgierungsmittel benutzt. — Um wasserlösliches Wollfett zu erhalten, wird neutrales Wollfett mit etwa 25 Proz. wasserlöslichem Mineralöl der angegebenen Art verrührt. — Um die wasserlöslich gemachten Wachsarten in Wasser zu lösen, werden sie mit etwas lauwarmem Wasser angerührt;

sobald ein gleichmäßiger Brei entstanden ist, erfolgt ein weiterer Zusatz von Wasser in passender Menge. Das wasserlösliche Wollfett emulgiert sich ohne weiteres in jedem Verhältnis.

Java-Oliven sind nach K. Wedemeyer (Z. Unters. 1906, 210) Samen einer Sterculiacee. Aus der harten Samenschale wurden 9,8 Proz., aus den fleischigen Kotyledonen 46,6 Proz. und aus dem ganzen Samen 30,3 Proz. eines flüssigen hellgelben Öles von angenehmem Geschmack gewonnen. Wird Java-Olivenöl auf 240 bis 245° erhitzt, so geht es unter weiterer Selbsterhitzung plötzlich in einen kirschgummiähnlichen Körper über. Macht man den Versuch mit einer größeren Menge Öl ohne gleichzeitige Kühlung, so kann durch die Selbsterhitzung Entzündung des Öles eintreten.

Owala-Öl. Nach K. Wedemeyer (Chem. Rev. 1906, 210) stammen die Owala-Samen von der Westküste Afrikas. Im Durchschnitt wurden aus dem Samenfleisch 41,6 Proz. Fett gewonnen. Das Öl war von schwach gelblicher Farbe, bei Zimmertemperatur flüssig mit geringen Ausscheidungen, klar löslich in den bekannteren Lösungsmitteln. Der Geschmack war angenehm, hinterher kratzend, der Geruch angenehm aromatisch. Durch Raffination ließ sich ein feines Öl, welches sehr wohl als Speiseöl gelten kann, daraus darstellen.

Aktuelle Fragen der Fettchemie besprach Holde (Z. angew. 1906, 1604).

Zusammensetzung einiger Fette und Trane. S. Fokin (Z. Elektr. 1906, 749) untersuchte die Reduktion der Oleinsäure durch Elektrolyse.

Zur Herstellung eines Lederschmiermittels empfiehlt H. Schowalter (D. R. P. Nr. 166 752) Tran, dem eine mindestens dreiprozentige Lösung von Gummi in Terpentinöl und mindestens eineinhalb Prozent Anilinöl zugesetzt worden sind.

Verfahren zum Festmachen von flüssigen Fetten, Teeren o. dgl. oder zur Erhöhung der Konsistenz fester Fette, Harze, Seifen o. dgl. von Blass & Sohn (D. R. P. Nr. 174 249) ist dadurch gekennzeichnet, daß eine aus den festen Bestandteilen des Rohanthracens (auch Anthracenrückstände genannt) oder aus gereinigtem Anthracen, sowie dessen höher als Naphthalin siedenden Homologen, roh oder gereinigt bestehende Masse dem Öl, Fett, Harz u. s. w., oder deren Gemischen einverleibt wird. — 50 Teile Anthracen, 30 Teile Wollfettsäure, 20 Teile Öl beliebiger Art werden zusammengeschmolzen und dann 4 Teile Kalkpulver unter starkem Rühren hinzugefügt. Nachdem die Verseifung erfolgt ist, wird die Masse ausgeschöpft und rasch erkalten gelassen. — Oder ein aus dem Anthracen durch Schmelzen und Formen erhaltenes Stück wird so lange in Ricinusöl gelegt, bis 10 Proz. davon aufgenommen sind. — Diejenigen Stoffe, welche an sich konsistenter Natur sind, erlangen durch diese Behandlung eine festere Form, was für gewisse Verwendungszwecke der Stoffe von Vorteil ist. So beispielsweise bei Pech und Asphalt, sofern diese als Isoliermittel Verwendung finden. Von Be-

deutung ist es hierbei, daß die betreffenden Stoffe durch diese Behandlung ihre technisch wertvollen Eigenschaften nicht einbüßen, da sich bei der Schmelzung der Stoffe mit Anthracen keine Lösung im chemischen Sinne bildet, vielmehr nur eine Flüssigkeitsmischung entsteht, welche beim Erkalten unter Auskristallisieren von Anthracen ein inniges Gemenge der ursprünglichen Stoffe ergibt.

Aufsaugungsmittel für das Schmieröl bei selbstschmierenden Lagern. Nach H. Cornelis (D. R. P. Nr. 173250) wird durch innige Vermischung einer wenig absorptionsfähigen Substanz, wie Sägestaub, mit einer hochabsorptionsfähigen Substanz, wie z. B. getrocknetem, zerkleinerten Torf, ein Gemenge erhalten, welches einerseits eine beträchtliche Menge Öl aufzunehmen im stande ist und andererseits das letztere ohne ständige Druckausübung, lediglich durch Adhäsion seitens der Welle zum Abfluß kommen läßt. Der nach vollkommener Erschöpfung der Schmiermasse zurückbleibende Stoff hat seine lockere, poröse Struktur in keiner Weise verloren, wodurch es möglich ist, die Aufsaugungsmasse durch einfaches Aufgießen von frischem Öl aufs neue zu sättigen und so für die fernere Schmierung der Welle fähig zu machen.

Verfahren zur Herstellung eines Rostschutz- und Schmiermittels, insbesondere zur Beseitigung der sog. Nachschläge aus Läufen von Schießwaffen, von F. W. Klever (D. R. P. Nr. 174906), ist dadurch gekennzeichnet, daß ölsaure Alkalien aus Ölsäuren tierischer oder pflanzlicher Herkunft mit hoch siedenden Alkoholen und schweren Mineralölen in beliebiger Reihenfolge gemischt werden. — Die hochsiedenden Alkohole haben die Eigenschaft, mit Alkalien eine Verbindung nicht einzugehen; eine Verbindung für den vorliegenden Zweck ist aber möglich, wenn man zum Beispiel zuerst eine Verbindung der Ölsäure mit Alkalien herstellt und darnach den hochsiedenden Alkohol zusetzt, oder den letzteren zuerst der Ölsäure einverleibt, darnach die Alkalien zusetzt und nunmehr diese Mischung den Kohlenwasserstoffen einverleibt und so deren Emulsionsfähigkeit herbeiführt. Die Einführung der hochsiedenden Alkohole kann auch direkt in die Mineralöle vor deren Mischung mit der Emulsionsmaterie erfolgen. Das Mengenverhältnis zwischen hochsiedenden Alkoholen und ölsauren Alkalien beträgt je nach der Güte, dem spez. Gewicht und der Viscosität der zu benutzenden Kohlenwasserstoffe am besten 15 bis 30 zu 100. Wird eine volle Verbesserung nicht erstrebt, so kann je nach dem Grade der gewollten Verbesserung den ölsauren Alkalien oder den zu verwendenden Ölsäuren oder den Alkalien gesondert zunächst gewöhnlicher Alkohol und alsdann der entstandenen Verbindung von Ölsäuren, Alkalien und gewöhnlichem Alkohol ein hochsiedender Alkohol, und zwar am besten in solchem Verhältnis zugesetzt werden, daß die Gesamtmenge der Alkohole zu der Menge der ölsauren Alkalien sich wieder wie 15 bis 30 zu 100 verhält, worauf dann die Mischung mit den Kohlenwasserstoffen erfolgt. Die Einverleibung der beiden Alkohole kann auch in umgekehrter Reihen-

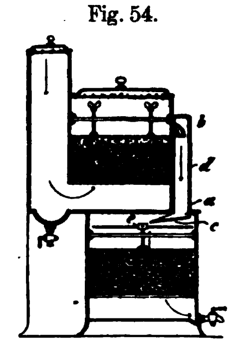
folge erfolgen. Bei denjenigen emulgierenden Kohlenwasserstoffen, die bereits einen Zusatz von gewöhnlichem Alkohol besitzen, wird der letztere ganz oder teilweise in derselben Weise durch einen hochsiedenden Alkohol ersetzt. Soll nur eine vorübergehende Wirkung erzielt werden, so erfolgt der Zusatz eines hochsiedenden Alkohols zu den fertigen Fabrikaten in Höhe von am besten 4 Proz., vorteilhaft unter Druck.

Reinigungsmittel für die Innenwandung von Gewehr- oder Geschützläufen von L. Limpach (D. R. P. Nr. 175 632) besteht aus einer freies Ammoniak enthaltenden wässerigen Lösung von Ammoniumsalzen oder Säureamiden, der event. geringe Mengen von Kupferchlorür zuzusetzen sind.

Verfahren zur Herstellung eines Reinigungsmittels für Gewehrläufe und andere Metallgegenstände der Saponia-Werke Boehm (D. R. P. Nr. 171 232) ist dadurch gekennzeichnet, daß man eine gesättigte alkoholische Lösung von Natriumhydroxyd mit einem halbfesten Kohlenwasserstoff (vorteilhaft einem Gemisch von flüssigem und festem Paraffin) zu einer homogenen Salbe innig vermengt. — Eine gesättigte Lösung von Natriumhydroxyd in Alkohol wird im Verhältnis von 10 : 12 auf 90 : 88 mit einer Mischung von halb flüssigem und halb festem Paraffin innig verrieben. Es entsteht dadurch eine homogene Salbe. Diese wird, wenn es sich um das Reinigen der Gewehrläufe handelt, auf das Wergpolster aufgestrichen und dieses alsdann durch den Gewehrlauf gezogen; nach kurzer Zeit zieht man das Wergpolster noch einmal durch den Lauf, der alsdann vollständig rein ist.

Zweiteiliger Ölreiniger mit schräger, über dem Filter der unteren Filterabteilung endigender Zuführungsrinne für das aus der oberen Filterabteilung abfließende Öl von K. A. Koellner (D. R. P. Nr. 173 771) ist dadurch gekennzeichnet, daß der die Deckelöffnung der unteren Filterabteilung abschließende und mit der Zuführungsrinne *c* (Fig. 54) fest verbundene Deckel *a* mit einem kastenartigen, den Ölabfluß aus der oberen Filterabteilung überdeckenden und mit einer Schauglasplatte *d* versehenen Aufsatz *b* verbunden ist.

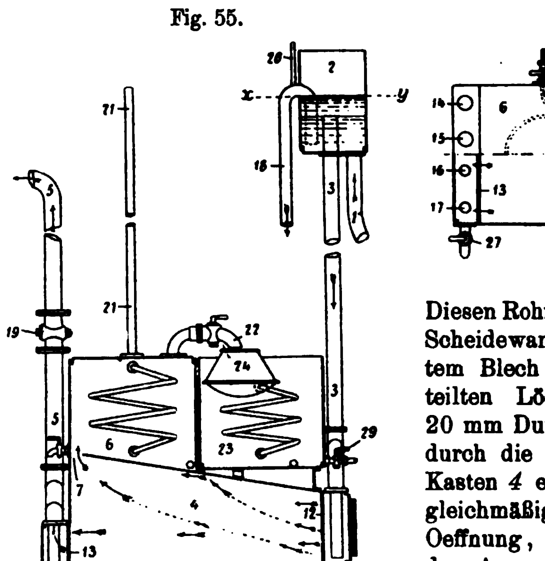
Fig. 54.



Trennung von Öl und Wasser. Nach B. Bibolini und C. Baulino (D. R. P. Nr. 168 083) fördert eine Pumpe das Gemisch von Wasser, Öl und Luft mittels des Rohres *1* (Fig. 55 u. 56 S. 500) in den offenen Behälter *2*, woselbst die Abscheidung der Luft erfolgt. Die aus Wasser und Öl bestehende Flüssigkeit gelangt durch das Rohr *3* in den wagrechten Kasten *4* von großem Querschnitt, den sie von rechts nach links mit entsprechend geringer Geschwindigkeit durchfließt. Hierbei setzt sich das Öl oben ab, und das von ihm befreite Wasser wird durch das Rohr *5* abgeführt. Das Öl dagegen sammelt sich, die Öffnungen *7*

durchfließend, in dem Behälter *6*. Das Rohr *3* teilt sich unten in vier senkrechte Arme *8*, *9*, *10*, *11*, die mit Längsschlitzen versehen sind, durch die die Flüssigkeit in den vorderen Teil des Kastens eintritt.

Fig. 55. Fig. 56.

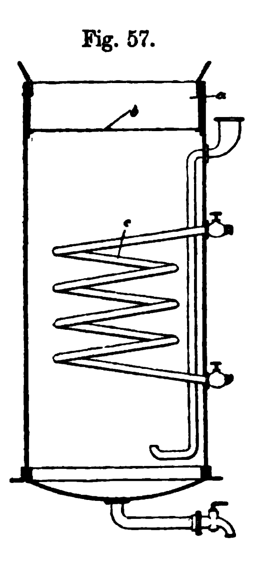


Diesen Rohren gegenüber ist eine Scheidewand *12* aus durchlochtem Blech mit regelmäßig verteilten Löchern von ungefähr 20 mm Durchmesser angeordnet, durch die die Flüssigkeit in den Kasten *4* eintritt, um sich hier gleichmäßig auszubreiten. Die Oeffnung, durch die das Wasser den Apparat verläßt, ist ebenfalls mit einer durchlochten Scheidewand *13* versehen, deren Aufgabe in der Verhütung einer zu starken Strömung besteht, durch die Ölteilchen mit fortgerissen werden könnten. Das Rohr *5* teilt sich unten ebenfalls in vier senkrechte Rohre *14*, *15*, *16* und *17*. Die Bewegung der Flüssigkeit in der Vorrichtung wird, unabhängig von der unregelmäßigen Pumpenbewegung, durch den Höhenunterschied zwischen den oberen Enden der Rohre *3* und *5* veranlaßt. Durch die Anordnung ist verhütet, daß Luft in den Kasten eintritt und den für das Öl vorgesehenen Raum einnimmt. — Um keine Verschiedenheit der Durchflußgeschwindigkeit im Kasten *4* durch das Schwanken des Flüssigkeitsspiegels *x-y* im Behälter *2* bei ungleichmäßiger Pumpenleistung aufkommen zu lassen, ist ein kreisförmiges Überlaufrohr *18* angeordnet, das in den Sammelraum für das Öl- und Wassergemisch, aus dem die Pumpe schöpft, zurückführt und an der höchsten Stelle seiner Krümmung ein das Auftreten einer Heberwirkung verhütendes offenes Luftrohr *20* trägt. Die Herabführung des inneren Schenkels des Rohres *18* bis nahe auf den Boden des Behälters *2* verhütet das vorwiegende Absaugen von Öl. Außerdem kann die Durchflußgeschwindigkeit durch einen Hahn *19* im Abflußrohr *5* geregelt werden. — Der Behälter *6*, in dem sich das Öl sammelt, kann im Innern mit einer von geringen Dampfmengen durchströmten Schlange versehen sein, die die ölige Substanz auf eine Temperatur von ungefähr 70°

bringt; dadurch wird sie sehr flüssig und scheidet leicht das noch darin enthaltene Wasser und sonstige schwerere Unreinigkeiten ab, die sich infolge des schrägen Bodens an der tiefsten Stelle ansammeln.

Verfahren zur Reinigung des dem Bilgenwasser beigemengten Schmieröles der Societa per l'utilizzazione del ricuperatore d'olio (D. R. P. Nr. 176957) ist dadurch gekennzeichnet, daß aus der in üblicher Weise von Wasser befreiten Ölemulsion die dickflüssigeren Bestandteile durch leichtes Kochen in Form eines Schaumes an der Oberfläche abgeschieden und durch ein Sieb abgefangen werden, so daß sie nach dem Erkalten als feste Masse entfernt werden können. — Am oberen Teile des Reinigers (Fig. 57) ist ein Sieb *a* von etwa 12 cm Höhe angeordnet, welches unten durch ein engmaschiges Metallnetz *b* geschlossen ist. Die Oberfläche der in bekannter Weise vom Wasser befreiten Emulsion muß gerade dieses Netz *b* berühren. Sobald das Kochen der Emulsion infolge des durch die Rohrschlange *c* strömenden Dampfes beginnt, bildet sich ein breiter Schaum auf der Emulsion und tritt in das Sieb *a* ein, indem er durch die Maschen des Netzes *b* hindurchtritt. Wenn nach Absperrung des Dampfes das Kochen aufhört, verdickt sich der Schaum, den man dann durch Abheben des Siebes mit diesem entfernt. Dieser Schaum besteht hauptsächlich aus Rückständen von Paraffin, Vaselin, Olein u. s. w. je nach der Beschaffenheit des verwendeten Schmieröles, und es ist notwendig, diese Rückstände zu beseitigen, denn bei der geringsten Bewegung vermischen sie sich wieder mit dem Öl und verhindern die Reinigung desselben. Wenn der Schaum beseitigt ist, wird das erhaltene Öl in ein Reservoir geleitet, wo es gänzlich klar wird.

Fig. 57.



Schleudermaschine mit einer in einem geschlossenen Behälter drehbar gelagerten, mit Einsatzkästen versehenen Schleudertrommel zum Entölen von Putzwolle u. dgl. unter Anwendung von Dampf von Fischer & Cp. (D. R. P. Nr. 174424) ist dadurch gekennzeichnet, daß zwischen den Einsatzkästen einerseits sowie zwischen diesen und dem Mantel und der Bodenwandung der Schleudertrommel andererseits Kanäle vorgesehen sind, welche dem Dampf ein Umspülen der Einsatzkästen von allen Seiten ermöglichen sollen.

Verfahren zur Verarbeitung von Mineralölen von L. Landsberg (D. R. P. Nr. 166452) ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Rohmaterial mit Aceton oder Homologen desselben, welche die teer- und asphaltartigen Bestandteile ungelöst lassen, auszieht und nach Abtrennung der letzteren das Lösungsmittel abdestilliert.

Verfahren zur Abscheidung der in Mineralölen, Mineralölrückständen u. dgl. enthaltenen harz- und asphaltartigen Körper von B. Diamand (D. R. P. Nr. 176486) ist dadurch gekennzeichnet, daß nur die zur Ausscheidung des Asphaltes und noch nicht zum Absetzen desselben erforderliche Menge des physikalisch wirkenden Lösungsmittels bez. Fällungsmittels dem Öle zugesetzt und die Trennung des Asphaltes von der Öllösung durch Zentrifugieren bewirkt wird.

Prüfungsapparat für Cylinderöle zur Feststellung des Vorhandenseins und der Menge solcher Bestandteile, die zur Schmierung bei bestimmten Temperaturen und Drucken geeignet sind, von A. T. de Borms (D. R. P. Nr. 165870), ist dadurch gekennzeichnet, daß hinter einem Tropföler ein auf die Untersuchungstemperatur zu bringender, mit Temperatur- und Druckmesser und mit einem Auslaß am Boden und an der Seite versehener Versuchscylinder und hinter diesem ein Kühler angeordnet ist, zum Zwecke, das aus dem Tropföler durch Dampf bekannter Temperatur und bekannten Druckes und Sättigungszustandes mitgerissene Öl in die schweren, die vom Dampf in flüssigem Zustande aufgenommenen und die gasförmigen Bestandteile zu zerlegen.

Apparat zur Prüfung von Schmiermitteln, bei dem eine lose belastete Scheibe unter Zwischenschaltung des Schmiermittels gegen eine rotierende gepreßt wird, wobei die Kraft, welche die Drehung der losen Scheibe verhindert, ein Maß für den Reibungskoeffizienten des Schmiermittels abgibt, von J. Walther (D. R. P. Nr. 171181), ist dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Reibungsscheiben von einem oben offenen, mitrotierenden Ringcylinder umgeben sind, der sowohl zur Aufnahme des Schmiermittels und der Schmiereinrichtungen als der Heiz- und Kühlmittel dienen kann.

Ölprobiermaschine, bei der ein loser Körper unter Zwischenschaltung der zu untersuchenden Ölprobe gegen einen anderen mit konstanter Kraft angetriebenen bewegten Körper gepreßt wird, von P. Wendt (D. R. P. Nr. 172626).

Ölprüfvorrichtung mit zwei unter veränderlichem Druck gegeneinander gepreßte Reibungsscheiben von F. Schmalz (D. R. P. Nr. 174643) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Wellen der Scheiben horizontal gelagert sind und die umlaufende Scheibe direkt durch eine Feder gegen die stehende Scheibe gepreßt wird.

Die technisch-physikalische Prüfung der Schmiermittel bespricht B. Kirsch (W. Wien 5). Darnach stehen Viscosität und Schmierfähigkeit in keinem Zusammenhange. Da in den Schmierschichten immer annähernd capillare Vorgänge sich abspielen, so kann der Durchfluß des Öles, also der Ölverbrauch an Englers Viscosität nicht verläßlich beurteilt werden, vielmehr nur an Petroffs Rohrcapillarviscosität oder noch besser, wenn die Versuche durchführbar wären, an der Capillarviscosität in Schichten. In Dampfcylindern, ebenso wie an offenen Gleitflächen ist jedoch das Abfließen nicht von

der Capillarviscosität, sondern von der Englerschen abhängig. Adhärieren wird immer eine dünne Schicht, nur ist es eine zu dünne, wenn durch zu hohen Flüssigkeitsgrad (geringer Engler-Viscosität) das zur Schmierung nötige Öl wegfließt. Daß die Adhäsion des Öles an der Metallwand geringer sein könne als die Reibung in den Ölschichten, ist wohl ausgeschlossen. — Mit dem Abfluß des Öles an einer Wand ist aber nicht dessen Außerbetriebsetzung gegeben. Man kann offene Gleitflächen so konstruieren, daß das ablaufende Öl immer wieder zurückgeführt wird. Auch in Dampfcylindern sammelt sich ein zu dünnes Öl am Boden (bei vertikalen Cylindern über dem Kolben) und wird vom Kolben zusammengeschoben, am Cylinderende in die Höhe gespritzt und kommt zum Teil immer wieder zur Geltung. Da die Reibungsfläche der Kolben, im Vergleich zur Summe der Schmierflächen aller von dem Kolben betätigten Arbeitsmaschinen (oder Waggonachsen) immer klein ist, so ist die Arbeitsverlustziffer, der Schmierwert, bei Cylinderölen nicht so wichtig, als die Gewähr, daß sicher immer Öl auf der Fläche bleibt. Es sollten deshalb Cylinderöle besonders auf ihre Reinheit, Flamm- und Zündpunkt sowie Engler-Viscosität bei den entsprechenden Temperaturen geprüft werden. Bei Maschinenölen ist ganz entgegengesetzt wie bei Cylinderölen der Schmierwert die wichtigste Prüfung; es kommen weiter in Frage die Capillarviscosität wegen des Ölverbrauches (wenn nicht durch die Schmiervorrichtungen ein Kreislauf des Öles gewährleistet ist), Reinheit, Flamm- und Zündpunkt, Kältebeständigkeit, Wärmeentwickelung. — Bei Spindelölen kommen wegen der hohen Geschwindigkeiten und der damit verbundenen Wärmeentwickelung verhältnismäßig dünne Öle zur Verwendung; aber auch hier ist der Schmierwert die wichtigste Zahl, ferner die Wärmeentwickelung, Flamm- und Zündpunkt, Reinheit, Capillarviscosität.

Versuche mit dem Dettmarschen Ölprüfapparat führte R. Kissling (Chemzg. 1906, 152) aus.

Mineralschmieröluntersuchung. R. Kissling (Chemzg. 1906, 932) empfiehlt folgendes Verfahren. Zur Bestimmung der Jodzahl wurden etwa 2 g des Mineralschmieröles in 25 cc Tetrachlorkohlenstoff, dessen Jodbindungsvermögen zuvor ermittelt war, gelöst. Im übrigen wurde nach der Wijsschen Methode (Jodmonochlorid in Eisessig gelöst) gearbeitet. Zur Bestimmung der Maumené Zahl wurden 50 cc des Mineralschmieröles mit 25 cc Schwefelsäure von 100 Proz. Monohydrat geschüttelt, bis die anfänglich rasch in die Höhe schnellende Temperatur zu sinken begann, ein Zeitpunkt, der meistens binnen weniger Minuten eintrat. Die Anwendung der starken Säure bietet den Vorteil, daß die Reaktion sehr schnell verläuft und infolge dessen der Einfluß der äußeren Temperatur auf ein Minimum reduziert wird. Von der Anwendung der früher benutzten 5 Proz. Anhydrid enthaltenden Säure mußte Abstand genommen werden, da bei einigen der untersuchten Öle die Temperatur zu rasch und zu hoch stieg. — Zur Bestimmung der Verharzungszahl wurden 50 g des zu prüfendes Öles im

Trockenkasten (Thermostaten) 60 Stunden lang einer Hitze von 125 bis 135° ausgesetzt, und zwar fand die Erhitzung nur in den Tagesstunden statt; die 60stündige Erhitzungszeit setzte sich aus 5 zwölfstündigen Perioden der Hitzeeinwirkung zusammen, die durch 4 zwölfstündige Pausen unterbrochen waren. Das in dieser Weise behandelte Öl wurde nebst dem etwaigen Bodensatz (Asphaltpech) mit Petroläther in einen Halbliterkolben gespült; dann füllte man bis zur Marke auf. Nach etwa 12stündigem Absetzenlassen wurde durch ein gewogenes Filter filtriert, sorgfältig mit Petroläther nachgewaschen und nach der erforderlichen Trocknung das Gewicht des Asphaltpechs ermittelt. — Versuche ergaben, daß die Bestimmung der als Verharzungszahl bezeichneten Konstante ein wertvolles Hilfsmittel der Schmierölanalyse ist, und daß die beiden anderen Konstanten (Jodzahl und Maumené-Zahl) eine nur unwesentliche Bedeutung besitzen. — Derselbe (Chem. Rev. 1906, 302) betont nochmals, daß man die Verharzungszahl heranziehen darf, wenn es sich darum handelt, ein Urteil über die Schmierfähigkeit oder den Gebrauchswert von Mineralschmierölen zu gewinnen.

Eine Vorrichtung zur Bestimmung des Flamm- und Brennpunktes von Schmierölen im offenen Tiegel beschreibt J. Marcusson (Chemzg. 1906, 1183).

Die Bestimmung des Wassergehaltes von Ölen und Fetten geschieht nach J. Marcusson (M. Materialpr. 1905, 58) durch Destillation mit Xylol.

Einige Schmiermittel untersuchte F. Ulzer (M. Wien 1906, 127).

Zur Untersuchung der Türkischrotöle wiegt W. Herbig (Chem. Rev. 1906, 187 u. 241) 10 g des Türkischrotöles in eine Kochflasche ein, gibt 50 cc Wasser zu, erwärmt bis das Fett gelöst ist und zersetzt mit 25 cc verdünnter Salzsäure 3 bis 5 Minuten kochend, am besten bis die Fettmasse klar geschmolzen ist. Man kühlt ab, spült mit Äther und Wasser in einem Scheidetrichter, so daß die Äthermenge etwa 200 cc beträgt. Man schüttelt kräftig durch und kann das Waschwasser nun sofort abziehen; man wiederholt die Waschung dreimal mit je 15 cc Wasser, was, da die Klärung sehr schnell erfolgt, in $^1/_2$ bis 1 Stunde beendet ist. Die vereinigten Waschwässer erhitzt man zum Kochen, spült nach völliger Äthervertreibung in ein Becherglas und fällt die Schwefelsäure als $BaSO_4$ aus. Die Ätherlösung zieht man in eine Kochflasche, destilliert die Hauptmasse des Äthers bei niedriger Temperatur ab, spült in ein gewogenes Becherglas, läßt den Äther bei Zimmertemperatur verdunsten, trocknet 1 bis 2 Minuten über freier Flamme, alsdann noch $^1/_2$ Stunde bei 105° und wägt.

Für die Jodzahlbestimmung bei Mineralölen empfiehlt E. Graefe (Petroleum 1906, 631) das Wijssche Verfahren. Die Chlorjodlösung ist haltbarer als die Hüblsche Jodlösung. Beim Einstellen der Jodlösung vor dem Verdünnen mit Wasser muß man 10 cc 10proz. Jodkaliumlösung zusetzen, da sich sonst aus dem Thiosulfat

fein verteilter Schwefel abscheidet, der den Umschlag weniger scharf erscheinen läßt.

Die Konstanten tierischer Fette, besonders die Jodzahlen bestimmte C. Schneider (Riga Indzg. 1906, 140).

Die Untersuchung von Wollfett besprechen Utz (Chem. Rev. 1906, 249 u. 275) und W. Herbig (das. S. 303).

Das Verhalten der Pflanzenöle gegen das polarisierte Licht untersuchte M. A. Rakusin (Chemzg. 1906, 143).

Die im Handel befindlichen Cocosfettpräparate untersuchte G. Fendler (Chem. Rev. 1906, 244 u. 306). Darnach genügte nur ein geringer Prozentsatz der im Handel befindlichen Cocosfettpräparate den gesetzlichen Anforderungen.

Die Untersuchung von Cocosfett, Palmkernöl u. s. w. bespricht W. Fahrion (Chemzg. 1906, 267), sowie P. Soltsien (Chem. Rev. 1906, 28 u. 138); — derselbe (das. S. 240) den Nachweis von Talg und Schmalz nebeneinander.

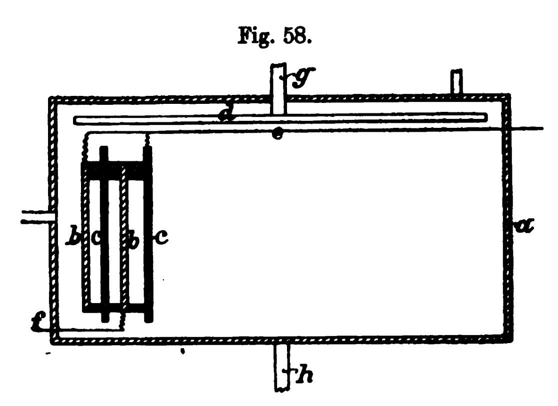
Selbstentzündung von Putzbaumwolle. Nach Bing (Riga Indzg. 1906, 139) zeigten Watte und Putzbaumwolle mit Leinöl-, weniger Hanfölfirnis, die schnellste Selbstentzündung (in 30 bis 60 Minuten). Flachs und Hede, mit Firnis getränkt, geben auch Entflammungen, während Wolle und Seide mit Firnis es nur bis zur Verkohlung brachten. Die Selbstentzündung nahm an Schnelligkeit zu, wenn der Stoff bis zu einer gewissen Gewichtsgrenze herab mit kleineren Flüssigkeitsmengen getränkt wurde. Es riefen keine Selbstentzündung hervor Holzmehl und Badeschwamm, von den Flüssigkeiten die Rohöle, als solche (Hanf-, Rüb-, Lein- und Baumöl), Terpentin und Petroleum, mithin auch das allgemein angewandte Maschinenöl, selbstverständlich bei Abwesenheit von Firnis.

Fettsäuren, Seife, Glycerin.

Verfahren zur Umwandlung von Ölsäure o. dgl. in andere Produkte von höherem Schmelzpunkt mittels elektrischer Glimmentladungen in einer Wasserstoffatmosphäre von A. de Hemptinne (D. R. P. Nr. 167 107) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die elektrischen Glimmentladungen auf eine äußerst fein verteilte und in Bewegung erhaltene Ölsäureschicht einwirken läßt. — Die Stromleitung *f* (Fig. 58 S. 506) von den Metallplatten gerader Zahl und die Leitung *e* von den Metallplatten ungerader Zahl führt nach einer geeigneten Stromquelle. Man leitet eine gewisse Menge Ölsäure durch Rohr *g* in die Berieselungsvorrichtung *d* ein, aus der die erstere in äußerst dünner Schicht an den Platten *b c* herabrieselt und in der Wasserstoffatmosphäre im Behälter *a* der Einwirkung der elektrischen Glimmentladungen unterliegt. Die sich bildende Flüssigkeit sammelt sich am Boden des Behälters *a* an und kann bei *h* abgeleitet bez. bei *g* wieder zugeleitet werden. Dieses wird so lange wiederholt, bis etwa 20 Proz. Ölsäure in andere Produkte

von höherem Schmelzpunkt umgebildet sind. Infolge der elektrischen Glimmentladungen zwischen den durch die Glasplatten *c* voneinander getrennten Metallplatten *b* erhitzt sich die Vorrichtung bis auf 30 oder 40°, und die Körper, die eigentlich in fester Form ausscheiden sollen, bleiben infolge der Erhitzung aufgelöst im Olein und können sich infolgedessen nicht an den Platten niederschlagen. Aus diesem Grunde läßt man die Flüssigkeit in einen gekühlten Aufnahmebehälter ablaufen, in dem die betreffenden Substanzen mit höherem Schmelzpunkt sich absetzen, fest werden und durch Abklärung oder Filtration von der zurückbleibenden Ölsäure getrennt werden. Das in der angegebenen Weise abgeschiedene Öl enthält ungefähr 80 Proz. Ölsäure und 20 Proz. flüssige Kondensationsprodukte; man kann die 20 Proz. gewonnene Stearinsäure durch 20 Proz. reine Ölsäure ersetzen und dieses Gemisch von neuem der Einwirkung der Glimmentladungen unterwerfen. Nach diesem zweiten Vorgang kann man wiederum 10 oder 20 Proz. Stearinsäure ausziehen und die Arbeitsvorgänge in der angegebenen Weise so weiter wiederholen. Immerhin ist es vorteilhaft, die Vorgänge nicht allzuoft zu wiederholen, da wegen der Bildung von Kondensationsprodukten der Gehalt des Öles an in Stearinsäure umwandelbarer Ölsäure vermindert wird. — Man kann auf diese Weise 40 Proz. Stearinsäure und noch mehr ausziehen. Bei beispielsweise zwei Arbeitsvorgängen und unter Behandlung von 100 k Substanz scheidet man zunächst 20 k Stearinsäure aus und setzt den verbleibenden 80 k Öl 20 k frische Ölsäure zu, worauf man das gebildete Gemisch der Einwirkung der Glimmentladungen unterwirft und von neuem 20 Proz. Stearinsäure ausscheidet. Die zurückbleibende Flüssigkeit enthält ungefähr 60 Proz. Ölsäure und 40 Proz. flüssige Kondensationsprodukte, deren saure Eigenschaft gleich derjenigen der Ölsäure ist. Der Handelswert dieses Gemisches ist wenigstens demjenigen der Ölsäure gleich; in diesem Sinne tritt bei dem Verfahren ein Verlust nicht auf. Auf 120 k behandelte Substanz hat man 40 k Stearin, also etwa 33 Proz. ausgezogen. Wenn man bei jedem Stromdurchgang die Umwandlung weiter treiben will, so macht sich eine Anwärmung des Apparates nötig, um das Gemisch in flüssigem Zustande zu erhalten. Die Verluste an Substanzen sind unter diesen Verhältnissen unbedeutend.

Fig. 58.



Verfahren zur Darstellung fester Fettsäuren von C. Dreymann (D. R. P. Nr. 166 610) ist dadurch gekennzeichnet, daß die mit konzentrierter Schwefelsäure behandelten Fettsäuren nach dem Auswaschen der freien Schwefelsäure behufs Neutralisation der noch vorhandenen Säure mit einem Oxyde, Carbonate oder anderem diese Säure bindenden Körper versetzt und dann destilliert werden. — Ein mit 35 Proz. konzentrierter Schwefelsäure durch 10 Stunden bei 60 bis 70° behandeltes Olein zeigt nach mehrmaligem Auswaschen mit Wasser einen Gehalt von 0,45 Proz. gebundener Schwefelsäure. Bei 240° und 400 mm Vakuum im Wasserdampfstrom destilliert, enthält das Destillat 2,1 Proz. Kohlenwasserstoffe und gegen Ende der Operation 5,3 Proz. Dieselben Fettsäuren mit 3,5 Proz. Natriumcarbonat versetzt ergeben bei Destillation unter denselben Bedingungen ein viel helleres, fast geruchloses Destillat, welches 1,2 Proz. unverseifbare Substanz enthält, stärker abdestilliert werden kann als im vorhergehenden Falle und deren zuletzt übergehende Anteile trotzdem nur 4,8 Proz. Unverseifbares enthalten. Dem Teer wurde durch Auskochen mit Wasser eine bedeutende Menge Natriumsulfat entzogen, somit hat sich die in dem Fettsäuregemisch vorhandene gebundene Schwefelsäure mit dem Natriumcarbonat zu Sulfat umgesetzt und dadurch die zerstörende Wirkung der beim Destillieren freiwerdenden und sich konzentrierenden Schwefelsäure neutralisiert.

Verfahren zur Zerlegung von Fettkörpern in Glycerin und Fettsäuren mittels eines Reduktionsmittels (Alkali, Metalloxyd oder Metall) unter einem 6 Atm. nicht übersteigenden Druck der Société générale Belge de Déglycérination (D. R. P. Nr. 171 200) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz an Reaktionsmittel durch Mitbenutzung bereits verseifter Autoklavenmasse verringert wird. — Man bringt in den Autoklaven das Fett, setzt ungefähr 10 Proz. Wasser und dann etwa 5 Proz. der Reaktionsprodukte hinzu, welche bei der vorangegangenen Operation in dem Autoklaven nach Abscheidung des gebildeten Glycerins entstanden waren oder darin geblieben sind und wesentlich aus Fettsäuren bestehen. Sodann fügt man etwa 1 Proz. Base o. dgl. hinzu, schließt den Autoklaven und erhitzt letzteren mittels Wasserdampfes, bis der Druck auf etwa 5 bis 6 Atm. gestiegen ist. Unter diesem Druck wird die Masse 5 bis 6 Stunden lang gehalten, worauf man den Autoklaven entleert.

Verfahren zur Gewinnung niederer Fettsäuren aus Kernöl und Cocosöl von H. Winter (D. R. P. Nr. 170 563) ist dadurch gekennzeichnet, daß diese Öle nicht zunächst, wie bisher, vollständig verseift, sondern in bekannter Weise unvollständig gespalten und alsdann ohne Nachspaltung des unverseiften Fettes der fraktionierten Destillation unterworfen werden. — Zunächst wird das Fett im Autoklaven gespalten. Der Spaltungsgrad beträgt dabei etwa 90 Proz., d. h. es sind etwa 90 Proz. freie Fettsäuren neben etwa 10 Proz. Neutralfett vorhanden. Hierauf wird in üblicher Weise das Glycerinwasser abge-

schieden und die Seife mit Schwefelsäure zerlegt. Die Fettsäuren werden darauf bei etwa 100° ohne Einleitung von Dampf- oder Preßluft einige Zeit der Ruhe überlassen und etwa sich absetzendes Wasser abgezogen. Nun werden die Fettsäuren in die Destillierblase gefüllt und am besten unter Zuhilfenahme von Wasserdampf im Vakuum destilliert. Ist die etwas angewärmte Blase mit den Fettsäuren beschickt, so wärmt man in bekannter Weise den Dampf wie auch die Blase selbst weiter an und läßt, nachdem die Fettsäuren auf etwa 150° erhitzt sind und der Dampf dabei eine Temperatur von 200° zeigt, diesen Dampf in die Blase eintreten, nachdem vorher ein möglichst hohes Vakuum erzeugt ist. Bei dieser Temperatur beginnen alsdann bereits die Fettsäuren überzugehen und ist Sorge zu tragen, daß die destillierenden Dämpfe stark abgekühlt werden, um zu verhindern, daß die niedrig siedenden Fettsäuren zum Teil in die Naßluftpumpe abgesogen werden, wodurch Verluste entstehen können. Man destilliert mäßig stark weiter unter allmählicher Steigerung der Temperatur, bis dieselbe einige Zeit bei gutem Vakuum von etwa 60 mm auf 220° gestanden hat, wobei der Dampf etwa 280° bis 300° haben kann. — Die Grenzzahlen für die Fraktion I der Destillation, d. h. der Fraktion, welche die niederen Fettsäuren enthält, sind folgende: Destillationstemperatur 220 bis 222°, Vakuum 50 bis 100 mm, Wasserdampf 280 bis 300°. Eine Kontrolle kann noch dadurch ausgeübt werden, daß man, bei diesen Temperaturen angelangt, eine Probe des Destillates auffängt und die Säurezahl bestimmt. Es wird alsdann unter Wechsel der Vorlage weiter destilliert, bis die Temperatur einige Zeit auf 240° unter möglichst sonst gleichen Bedingungen gestanden hat. Dieses Destillat, Fraktion II, enthält die Fettsäuren höheren Molekulargewichts, so wie sie im Kernöl oder Cocosöl enthalten sind. — Nach der nunmehr abgebrochenen Destillation hinterbleibt in der Blase ein Fett, welches neben geringen teerigen Bestandteilen lediglich aus Neutralfett besteht. Hat sich die Blase auf 100° wieder abgekühlt, so wird dieser Teil des Fettes aus der Blase abgezogen und zweckentsprechend verwertet. Als Ausbeute wird man so erhalten aus 100 Fettsäuren des Autoklaven mit 90 Proz. freier Fettsäuren Fraktion I etwa 50 Proz., Fraktion II etwa 40 Proz., Blasenrückstand (Neutralfett und teerige Bestandteile) etwa 10 Proz.

Verfahren zur Umwandlung von Ölsäure und ölsäurehaltigen Fettsäuren in feste Fettsäuren von A. Knorre (D. R. P. Nr. 172 690) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Säuren mit flüssigem oder gasförmigem Formaldehyd gemischt werden und diese Mischung dann mit fein verteilten Metallen mit oder ohne Zusatz von Metalloxyden oder -salzen behandelt wird, worauf in der erhaltenen Masse das Fett von den fein verteilten Metallen in bekannter Weise mittels heißen Wassers getrennt wird. — In einem trockenen Gefäß werden 100 Teile Ölsäure mit 10 Teilen 6proz. Formaldehyd bis zur guten Emulsion gemischt. In diese Emulsion werden dann 10 bis 30 Teile Zinkstaub, entsprechend etwa 0,5 bis 2,5 Teilen Zinkoxyd, in kleinen Portionen

unter wiederholtem Rühren hineingeschüttet; es wird dann weiter gerührt, bis die Masse dicklich wird, was sehr bald erfolgt. Diese Masse wird dann in heißes Wasser von etwa 80° geschüttet und letzteres nach Möglichkeit einige Zeit auf dieser Temperatur gehalten, um die Scheidung der fein verteilten Metalle von dem geschmolzenen Fett zu ermöglichen. Eine Steigerung der Temperatur des Wassers über 80° empfiehlt sich nicht, weil sich dann die Gefahr der Bildung von Metallseifen ergibt. Nachdem die Scheidung von Fett und Metallen erfolgt ist, läßt man erkalten, hebt die feste Fettschicht ab und wäscht wiederholt mit warmem Wasser. Selbstverständlich können auch andere Mittel zur Scheidung von Fett und Metall benutzt werden. Das aus der Talgölsäure auf diesem Wege erhaltene Fett hat ungefähr einen Erstarrungspunkt von 50° und einen Schmelzpunkt von etwa 68°. Ebenso wie die Talgölsäure lassen sich andere Ölsäuren und ölsäurehaltige Fettsäuren fest machen.

Vorrichtung zur Herstellung von komprimierten Seifenstangen aus flüssiger Seifenmasse, bei der mehrere einerseits in einen gemeinsamen Druckbehälter mündende, andererseits durch eine bewegliche Platte verschließbare wagrechte Formrohre in einem gemeinsamen Kühlbehälter angeordnet sind, von Ph. H. Schrauth (D. R. P. Nr. 167 306, 167 412, 171 843 u. 172 691).

Verfahren zur Entfernung des Harzfarbstoffs aus Harzseifen mittels Kochsalz von H. Schladitz (D. R. P. Nr. 167 240) ist gekennzeichnet durch die Verwendung einer Kochsalzlösung von solcher Konzentration, daß sie sich mit den von ihr aufgenommenen Verunreinigungen über der Harzseife abscheidet.

Vorrichtung zur raschen Kühlung flüssiger Seife von R. Roth (D. R. P. Nr. 172 655).

Benzinknochenfette für Seife. Nach E. Hess (Seifensieder-Ztg. 1905, 1017) werden diese Fette im Autoklaven gespalten mit geringen Zusätzen von Kalk oder Magnesia bei 8 At. Druck. Man erhält ganz schwarze Fettsäuren und 4 bis 6 Proz. Rohglycerin von 28° Bé., welches, durch Knochenkohle filtriert, weiß vom Filter läuft. Die Fettsäuren werden einer Destillation unterworfen, wobei 4 Proz. Verlust durch Vergasung einschließlich des festen Destillationsrückstandes eintreten darf.

Herstellung von Seife. Nach Leimdorfer (Seifenf. 1906, 597) muß das dem Seifensieder durch die Speisefetttechnik entzogene Cocosöl und das in gleichem Maße im Preise steigende Palmkernöl durch andere Rohfette, deren Fettsäuren geringes Molekulargewicht haben, ersetzt werden. Dergleichen Fettsäuren müssen durch molekulare Umlagerungen, Polymerisation in hochmolekulare umgewandelt werden. Die hierzu führenden Methoden sind allerdings noch nicht technisch vollkommen.

Die Theorie des Verseifungsprozesses besprechen Marcusson (Ber. deutsch. 1906, 3466) und J. Lewkowitsch (Ber. deutsch. 1906, 4095).

Vorrichtung zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Fettsäure in Seifen und Seifenlaugen von M. Pitsch (D. R. P. Nr. 170444) ist gekennzeichnet durch einen unten geschlossenen Zersetzungsbehälter und einen beiderseitig offenen, auf den Behälter gut dichtend aufgeschliffenen, abnehmbaren Hals.

Zur Bestimmung der Fettsäuren in Seifen fällt K. Braun (Seifenf. 1906, 127) die Lösung mit Chlorcalcium, verascht die Kalkseife und berechnet aus dem Kalk die Fettsäuren.

Glyceringewinnung und Verseifung. P. Krebitz (Seifenf. 1906, 525) schmilzt das zu verarbeitende Fett und gibt die berechnete Menge Kalkmilch zu, so daß eine gleichmäßige Emulsion entsteht, dann wird je nach der Beschaffenheit des Fettes auf 90 bis 100° erwärmt und zugedeckt 5 bis 10 Stunden stehen lassen. Während dieser Zeit entsteht eine Kalkseife von lockerer Beschaffenheit. Zur Entseifung des Kalkrückstandes behandelt man denselben mit einer genügenden Menge heißen Wassers, so daß sich die im kohlensauren Kalk enthaltene Seife, sowie die Soda und das Salz auflösen können; man wendet dann zur Trennung eine geeignete Filterpresse an. Das in dem Fett enthaltene Glycerin wird in 15proz. klarer Lösung gewonnen. Ein Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß zur Umsetzung nur kohlensaures Natron und so gut wie gar keine Ätzlauge erforderlich ist, wodurch die Verseifungskosten fast um die Hälfte niedriger sein sollen als beim alten Verfahren.

Verfahren zur Destillation von Glycerin im luftverdünnten Raum mittels überhitzten Dampfes, unter gleichzeitiger Ausnutzung der Wärme der aus der Destillierblase entweichenden Dämpfe, von W. E. Garrigues (D. R. P. Nr. 169489) ist dadurch gekennzeichnet, daß das kondensierte glycerinhaltige Wasser verdampft und der Dampf zunächst zur Kondensation des aus der Destillierblase abziehenden Glycerindampfgemisches benutzt wird, wobei er gleichzeitig selbst überhitzt wird und hierauf zur Destillation des Rohglycerins dient.

Firnisse, Anstriche.

Anstrichmasse für Schiffsböden, Wasserbauten und andere, der Fäulnis und Zerstörung unterliegende Gegenstände von G. Schobert (D. R. P. Nr. 169044) ist gekennzeichnet durch einen Gehalt an arsenigsaurem Kalk, der in Verbindung mit den üblichen Farbenbindemitteln, wie Leinöl, Harzen u. dgl., und mit oder ohne Zusatz von Farbenpigmenten und Verdünnungsmitteln verwendet wird.

Anstrichmasse für Schiffe zum Schutze gegen Muschelansatz u. dgl. von C. Nürnberger und C. Obermann (D. R. P. Nr. 174746) besteht aus ungefähr 30 Proz. Steinkohlenteer, 10 Proz. Schwefelkohlenstoff, 10 Proz. gelbem Phosphor, 20 Proz. Schwefel, 0,5 Proz. eingedampftem und dann fein pulverisiertem Lysol, 20 Proz.

eingedampftem und dann fein pulverisiertem Tabakabsud, 0,5 Proz. stark eingedampftem Essigsprit und 9 Proz. Leinöl.

Verfahren zur Herstellung einer klaren, homogenen, flüssigen und flüssig bleibenden Anstrichmasse der Norddeutschen Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei (D. R. P. Nr. 166 563) ist dadurch gekennzeichnet, daß man einerseits Kolophonium mit der maximalen Menge eines geeigneten Metalloxydes, besonders Zinkoxyd, unter teilweisem Ersatz des Zinkoxyds durch Magnesia verseift, andererseits ein Neutralwollfett mit Gehalt an geringen Mengen von Magnesiaseife der Wollfettsäuren herstellt und das Gemisch der so gewonnenen Körper in geeigneten Lösungsmitteln, z. B. schwerem Steinkohlenteeröl, auflöst.

Verfahren zur Herstellung einer nicht wegwaschbaren Kalkfarbe von J. Ullrich (D. R. P. Nr. 171 842) ist dadurch gekennzeichnet, daß Kalkhydrat einem Gemisch von filtrierter Jauche, Salpetersäure und Glycerin zugesetzt wird. — Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 174 505) wird die Salpetersäure durch Schwefelsäure ersetzt.

Verfahren zur Herstellung von lithographischen Druckfarben aus Firnis und Glycerin zur Verwendung ohne Wischen und Feuchten der Charlottenburger Farbwerke A.-G. (D. R. P. Nr. 169 947) ist dadurch gekennzeichnet, daß dem zur Zuführung von Luft geschlagenen oder gerührten Firnis ein aus Glycerin und einem Balsam, weichem Harz oder natürlichem Terpentin bestehendes Gemenge in kleiner Menge zugesetzt wird, und daß zum Schluß eine kleine Menge Ammoniak zugefügt wird.

Glycerin und Firnis enthaltende Zusatzpaste für gewöhnliche Flachdruckfarben derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 170 983) besteht aus 100 bis 160 Teilen Harz, insbesondere Dammarharz, 25 bis 30 Teilen Mineralöl, insbesondere Petroleum, 290 bis 430 Teilen Glycerin, 120 bis 260 Teilen Firnisprodukten, insbesondere Leinölfirnis.

.Scheibenfarbreibmaschine von A. Stumpf (D. R. P. Nr. 167 144) ist dadurch gekennzeichnet, daß eine in einem entsprechend geformten Farbbehälter rotierende Schnecke die zu verarbeitende Farbe durch den mit Schlitzen oder Löchern versehenen Boden des Behälters auf eine Reibscheibe drückt, welche mit spiralförmigen, vom Mittelpunkt gegen die Peripherie verlaufenden Nuten versehen ist, zum Zwecke, die Reibflächen beliebig fest gegeneiander pressen zu können.

Verfahren zur Herstellung von Ölfarben oder Pasten aus Zink- oder anderen Oxyden oder Metallsalzen von G. Parrot (D. R. P. Nr. 175 402) ist dadurch gekennzeichnet, daß man oxydiertes Leinöl mit Wasser und Metalloxyd zur Emulsion schlägt.

Harzfarben aus Pigmenten und Elemiharz von F. Büttner (D. R. P. Nr. 170 646) sind dadurch gekennzeichnet, daß sie kein verflüssigendes Lösungs- oder Bindemittel enthalten, zu dem Zwecke, ihre Homogenität und chemische Zusammensetzung bis zur Verwendung unverändert zu bewahren.

Verfahren zur Herstellung eines widerstandsfähigen Wand- und Deckenanstriches von steinartigem Aussehen von J. Scheele (D. R. P. Nr. 174 729) ist dadurch gekennzeichnet, daß die geputzte Fläche nach dem Grundieren zuerst mit Ölfarbe getupft wird, welcher in Öl oder Terpentin angerührte Kreide zugesetzt ist, worauf die Fläche mit Firnis überzogen und der noch feuchte Anstrich mit erforderlichenfalls gefärbten Sägespänen bedeckt wird.

Malgrund für Ölmalerei aus Leim, Glycerin, Öl und Füllkörpern von F. Leiber (D. R. P. Nr. 176 120) ist gekennzeichnet durch einen Zusatz von Spiritus.

Verfahren zum Bronzieren von Gegenständen aller Art, insbesondere Rahmen, Leisten u. dgl., von G. P. Reuhl (D. R. P. Nr. 176 121), ist dadurch gekennzeichnet, daß eine aus Bronzepulver und dem Klebmittel bestehende Bronzemasse in fein verteiltem Zustand, z. B. durch Druckluftzerstäuber, auf die Gegenstände geblasen wird.

Schleifbare Grundmasse für Lackierereizwecke von W. Timpe (D. R. P. Nr. 165 446) ist dadurch gekennzeichnet, daß sie als wesentlichen Bestandteil feingesiebte und gemahlene Braunkohlenasche enthält.

Mattlack von F. Goldscheider (D. R. P. Nr. 165 141) ist gekennzeichnet durch den Zusatz von Stärke zu einem der bekannten weingeisthaltigen Lacke.

Verfahren zur Herstellung eines Überzuges auf Bildern, Photographien u. s. w. unter Verwendung von Kollodium von G. Selle (D. R. P. Nr. 168 124) ist dadurch gekennzeichnet, daß diesem ein Zusatz von Xylol oder ähnlichen Kohlenwasserstoffen gemacht wird, zum Zwecke, dem Überzug eine matte Oberfläche zu geben.

Verfahren zur Herstellung von Lösungen der Celluloseester und anderer Bestandteile von Lacken von L. Lederer (D. R. P. Nr. 175 379) ist dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel Acetylentetrachlorid für sich oder in Mischung mit anderen Lösungsmitteln verwendet.

Verfahren zur Herstellung einer Schutzschicht im Innern von Wasserleitungsröhren der Deutsch-Österreichischen Mannesmannröhren-Werke (D. R. P. Nr. 175 631) ist dadurch gekennzeichnet, daß auf die Innenfläche der Wasserleitungsrohre ein bei gewöhnlicher oder mäßiger Temperatur leicht flüssiger Leinöllack aufgetragen und die Lackschicht dann durch Durchleiten hoch erhitzter Luft schnell erhärtet wird, um das Zusammenfließen des Lackes zu verhindern und einen gleichmäßigen, fest haftenden Überzug zu erzielen.

Den Leinöltrockenprozeß untersuchte eingehend A. Genthe (Z. angew. 1906, 2087). Es wurde gefunden, daß das Licht auf die Reaktionsgeschwindigkeit stark beschleunigend wirkt. Hauptsächlich scheinen die Strahlen kurzer Wellenlänge von besonderer Wirkung zu sein. Dies stimmt mit der Erfahrung der Maler überein, daß die grünen und blauen Farben, besonders die weißen sogenannte gute Trockner, die

roten und braunen und besonders die schwarzen schlechte Trockner sind. Durch zahlreiche Messungen im Dunkeln, im Licht, bei erhöhter Temperatur, bei verschiedenem Siccativzusatz wurde nachgewiesen, daß in jedem Falle eine Autokatalyse vorliege. Eine ganze Reihe von Umständen machen es wahrscheinlich, daß der Autokatalysator peroxydartigen Charakter hat. Er konnte jedoch nicht isoliert werden. Nach Engler und Weißberg muß man eine molekulare Autoxykatalyse annehmen. Das Leinöl bildet den Katalysator primär und wirkt dann als Acceptor. Die Siccative sind als Pseudokatalysatoren aufzufassen, die nur beschleunigend auf die Bildung des Autokatalysators wirken. Es wurde ferner die Ostwaldsche Formel für autokatalytische Reaktionen zur Anwendung gebracht. Die erhaltenen Resultate ließen sich durch diese Gleichung ausdrücken, so daß die Trockengeschwindigkeiten einen zahlmäßigen Ausdruck fanden. Die Sauerstoffaufnahme wurde durchschnittlich zu 23 Proz. bei Zimmertemperatur und im Dunkeln, im Uviollicht zu 25,8 Proz., und bei 95° zu 26,5 bez. 34,7 Proz. gefunden. Über die Hauptreaktion lagert sich eine andere, die in der Hauptsache aus einer langsamen Verbrennung der organischen Substanz besteht. Ein Teil des Sauerstoffs wird namentlich im Licht und bei höherer Temperatur durch diese Nebenreaktion verbraucht. Der Oxydation parallel geht eine Polymerisation. Das Gewicht der flüchtigen Reaktionsprodukte wurde ebenfalls bestimmt und zu etwa 15 Proz. gefunden.

Leinöle untersuchte H. Thaysen (D. pharm. Ges. 1906, 277), darunter ein mittels kalter Pressung selbst dargestelltes. Vier erstarrten bei — 18°, das selbstdargestellte bei — 17° und eins bei — 21°. Keins der Öle erreichte das spezif. Gew. 0,936; es schwankte von 0,930 bis 0,933.

Die Einwirkung von Ozon auf Leinöl untersuchten E. Molinari und E. Soncini (Ber. deutsch. 1906, 2735), — A. H. Sabin (J. Chemical 1906, 578) und H. R. Procter (das. S. 1287) die Oxydation des Leinöles.

Leinöluntersuchung. H. Thoms und G. Fendler (Chemzg. 1906, 832) widerlegen Angaben von Niegemann.

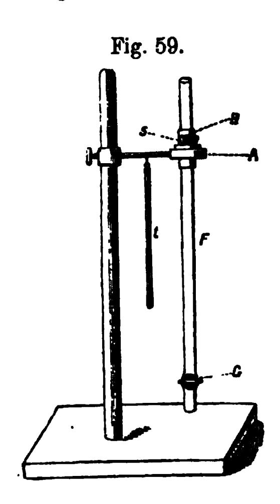
Den gegenwärtigen Stand der Lackfabrikation besprach W. Lippert (Chem. Rev. 1906, 196) in einem Vortrage vor der Maler-Innung.

Die Prüfung von Farben und Anstrichen bespricht J. R. Moeckel (Chem. Rev. 1906, 115).

Der Apparat zur Bestimmung der Zähflüssigkeit von Firnissen von E. Valenta (Chemzg. 1906, 583) besteht aus einem 63 cm langen cylindrischen Glasrohre F (Fig. 59 S. 514), dessen innerer Durchmesser etwa 13 mm beträgt. An das Rohr, welches am oberen Ende offen ist, ist ein Glashahn G, dessen Bohrung 10 bis 11 mm Durchmesser beträgt, angeschmolzen. Das Rohr ist am obersten Teile in einer federnden Messinghülse H festgeklemmt, welche zwei senkrecht zur

Rohrachse angeordnete Stahlschneiden S trägt. Mit diesen Schneiden ist das Glasrohr in einer aus zwei beweglichen Ringen bestehenden Aufhängevorrichtung so aufgehängt, daß die Rohrachse stets eine lotrechte Lage annimmt. Zur Eichung des Apparates wurde die Fallzeit einer Kugel in Wasser und dann in Ricinusöl von 20° durch mehrere Versuche ermittelt. Zu diesem Zwecke wurde das Fallrohr mit der betreffenden Flüssigkeit gefüllt und die 9 mm im Durchmesser haltende Silberkugel fallen gelassen. Als Zeitmesser bei Ermittelung der Fallzeit diente ein Metronom, welches in der Minute auf 120 Schläge gestellt war. Nachdem die Kugel das Rohr passiert hatte, wurde dieselbe durch Drehung des Hahnes, bei oben mit dem Daumen geschlossen gehaltener Öffnung des Fallrohres, in eine untergestellte Schale fallen gelassen, das Rohr mit der betreffenden Flüssigkeit aufgefüllt u. s. w. und der Versuch einige Male wiederholt. Als Resultat wurde die Durchschnittsfallzeit von 10 Versuchen angenommen. Dieselbe betrug für Wasser = 1, für Ricinusöl = 33 Sekunden. Ist der Apparat geeicht, so wird die Röhre durch Öffnen des Hahnes entleert, sorgfältig gereinigt und mit dem zu prüfenden Firnis gefüllt, wobei darauf zu achten ist, daß in der Flüssigkeitssäule keine Luftblasen stehen bleiben. Nun wird die Fallzeit der Kugel in dem zu prüfenden Firnisse in der bereits geschilderten Weise ermittelt.

Fig. 59.



Untersuchung von Harzöl. Nach Utz (Chem. Rev. 1906, 48) lassen sich mit dem Acetonverfahren geringe Zusätze von Mineralöl zum Harzöl (5 bis 10 Proz.) nicht nachweisen. Bessere Resultate ergab die von Finkener angegebene Methode mittels eines Gemisches von 10 Vol. Alkohol (0,8182 spez. Gew. bei 15,5°) und 1 Vol. Chloroform. 1 Vol. Harzöl ist in 10 Vol. dieses Gemisches klar löslich, während Mineralöl selbst in 100 Vol. ungelöst bleibt. Es wurden einige Harzöle untersucht, die teils unter 16, teils bis zu 17 cc Chloroform-Alkoholmischung zur vollständigen Lösung gebrauchten; in allen Fällen bleibt jedoch etwa zugesetztes Mineralöl ungelöst zurück. Versuche mit Tetrachlorkohlenstoff ergaben keine Resultate, da beide Öle, und zwar in jedem Volumen, sich vollständig klar auflösten. Die Differenzen, die bei dem Verfahren von Holde, das sich auf die Löslichkeit der Harzöle in 96proz. Alkohol gründet, entstehen, sind hauptsächlich der verschiedenen Löslichkeit der Harzöle in 96proz. Alkohol zuzuschreiben. Die von Holde angewandte Bestimmung des Brechungsexponenten für die Untersuchung der Harzöle wurde bei Harzölen, Mineralölen und Mischungen der beiden Öle angewandt; ein Zusatz von Mineralöl erniedrigt die Refraktion des letzteren. Nach der Methode von Holde,

die einen Zusatz von Mineralöl (mit Ausnahme von Petroleum) bis zu 1 Proz. erkennen läßt, wird das zu untersuchende Öl mit 96proz. Alkohol im Schüttelcylinder bei Zimmerwärme behandelt. Bleibt ein beträchtlicher Teil ungelöst, so wird dieser in geeigneter Weise abgeschieden, gereinigt und dessen Brechungsindex bestimmt. Ist in dem Falle, wo nur geringe Mengen Mineralöl vorhanden sind, dieses in Lösung gegangen, so wird dasselbe unter Zusatz kleiner Mengen Wasser als Öltropfen wieder ausgeschieden, diese in geeigneter Weise gereinigt und deren Brechungsindex bestimmt.

Harze.

Amerikanisches Kolophonium. Nach P. Levy (Ber. deutsch. 1906, 3043) kommt der den Hauptbestandteil des amerikanischen Kolophoniums bildenden Abietinsäure, welche sich in guter Ausbeute und vorzüglicher Reinheit durch Destillation dieses Harzes unter vermindertem Druck erhalten läßt, die Zusammensetzung $C_{20}H_{30}O_2$ zu. Bei der Destillation liefert dieselbe unter Abspaltung von Kohlensäure einen Kohlenwasserstoff:

$$C_{20}H_{29}COOH = C_{19}H_{30} + CO_2.$$

Der Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{30}$ ist identisch mit dem Kolophen, welchem Deville die Formel $C_{40}H_{64}$ und Bischoff und Nastvogel $C_{20}H_{32}$ zuschreiben, sowie mit dem Abieten $C_{18}H_{28}$ von Easterfield und Bagley. Diese Formulierungen sind indessen auf Grund der Bildung des Kohlenwasserstoffes aus Abietinsäure zu verwerfen. Auch die frühere Annahme, die Abietinsäure entstehe aus Kolophen durch Oxydation, ist durch die oben erwähnten Tatsachen hinfällig geworden. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid auf Abietinsäure wird das entsprechende Säurechlorid erhalten, welches sich aber nicht in analysenreiner Form gewinnen läßt, da es schon bei der Destillation im Vakuum Zersetzung erleidet. Durch wiederholtes Fraktionieren gelang es, aus diesen Zersetzungsprodukten eine farblose, intensiv blau fluoreszierende, ölige Verbindung, Abietin genannt, vom Sdp. 200 bis 202° bei 17 mm Druck zu erhalten, deren Analysen auf $C_{19}H_{28}$ stimmende Zahlen ergaben:

$$\text{Abietinsäurechlorid } C_{19}H_{29}.COCl = C_{19}H_{28} + CO = HCl.$$

Fichtenharz. Nach P. Klason und J. Köhler (J. prakt. 1906, 337) ist das im Sommer selbstgeflossene Fichtenharz (Sommerharz) verschieden von dem im Winter geflossenen. Bei der Vakuumdestillation von dem in Petroleumäther löslichen Teil des Sommerharzes, welches wahrscheinlich aus denselben Säuren, wenn auch in anderen Verhältnissen als im Winterharz besteht, wurden isomere Säuren erhalten. Die eine davon dreht etwa $[\alpha]_D = -60°$ und schmilzt bei 198 bis 199°. Wahrscheinlich ist diese Säure aus der stark linksdrehenden, im Winterharz befindlichen hervorgegangen. Die zweite von den Säuren im Winterharz (die rechtsdrehende?) findet sich als eine aus dem Destillat

erhaltene isomere rechtsdrehende Säure wieder. Diese Säure ist leichter löslich als die eben erwähnte linksdrehende, ist aber noch nicht in völlig reiner Form dargestellt. Zweckmäßig nennt man die durch Erhitzen veränderten Säuren Kolophonsäuren. Die linksdrehende kann man die α-, die rechtsdrehende die β-Kolophonsäure nennen. Die ursprünglichen im Harze vorkommenden, mehr aktiven Säuren werden als Sapinsäuren bezeichnet. Die aus Fichten- und Föhrenharz wie auch aus amerikanischem Kolophonium dargestellten Säuren, wie Abietinsäuren, Silvinsäure, Pininsäure und vielleicht auch Kolopholsäure, sind wahrscheinlich Mischungen von den genannten Kolophon- und Sapinsäuren. Die α- und β-Kolophonsäuren sind isomorph. Die Sapinsäuren werden vorzugsweise leicht oxydiert, und die dabei entstandene Säure $C_{20}H_{30}O_2$ nimmt weiter Sauerstoff auf, so daß eine ganze Reihe oxydierter Säuren entstehen kann. Die Empfindlichkeit der Harzsäuren gegen Sauerstoff ist im Sommer und Winter sehr verschieden.

Zum Bleichen des Schellacks wird nach L. E. Andes (Chem. Rev. 1906, 166) das Harz in der gerade zur Lösung genügend starken kochenden Soda- oder Potaschelösung unter langsamem Eintragen und dauerndem Kochenderhalten gelöst, einige Tage mit einer Chlorkalklösung in Berührung gelassen, wobei eine Ausfällung von Schellack nicht eintreten soll, die Lösung dann mit verdünnter Säure, am besten Essigsäure, ausgefällt, der Niederschlag bis zu völlig neutraler Reaktion des Waschwassers ausgewaschen, hierauf in kochendes Wasser eingetragen und in diesem nach Verflüssigung gedreht, um schließlich den Schellack in Stangen- oder Zopfform mit seidenglänzendem Aussehen zu bringen. Im Handel kommen zwei Sorten gebleichten Schellacks vor: in Spiritus klar lösliche und in diesem Lösungsmittel nur milchig-trübe lösliche Ware. Bei der klar löslichen Sorte wurde beim Verarbeiten der Schellack-Alkalilösung auch das Schellackfett (Wachs), welches in warmem Zustande in der Lösung fein verteilt ist, ausgeschieden, während bei der nur eine trübe Lösung ergebenden Ware solches mit enthalten ist. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß bei nicht klar löslicher Ware auch Anteile von Chlorkalk vorhanden sind, oder daß die Un- oder Schwerlöslichkeit auf langem Lagern der Ware beruht. Man hat die Erfahrung gemacht, daß Schellack, in gebleichtem Zustande lange liegend, im Laufe der Zeit schwer- und schließlich sogar ganz unlöslich wird. — Sehr oft wird Schellack mit Kolophonium verfälscht.

Die Untersuchung von Schellack besprechen J. C. Umney (Oil Colour. 1905, 1403), F. Ulzer (Chem. Rev. 1906, 55) und A. C. Langmuir (J. Chemical 1905, 12).

Die Verfälschung von Bernstein bespricht H. Braun (Bayer. Ind. 1906, 171), besonders das Zusammenpressen von Abfällen.

Die Eigenschaften der Kopale. Nach Bottler (Chem. Rev. 1906, 51) besteht Hymenaea-Kopal (südamerikanischer Kopal) fast nur aus freien Harzsäuren. In Gelb-Benguela-Kopal und Weiss-Angola-Kopal bilden die Harzsäuren den Hauptbestandteil, daneben finden sich

in ihnen noch geringe Mengen der resistenten Körper (von Tschirch als „Resene" bezeichnet). Eine ähnliche Zusammensetzung wie diese Kopale besitzen der Rot-Angola-Kopal und der Gelb-Benguela-Kopal, jedoch kommt in diesen eine etwas größere Menge von sog. Resenen vor. Von letzteren enthalten in aufsteigender Linie Sierra Leone-Kopal, Weiss-Benguela-Kopal und Kongo-Kopal noch etwas erheblichere Mengen, da von ihren Bestandteilen auch infolge wiederholter Behandlung mit alkoholischen Laugen nur der grössere Teil, d. h. die Harzsäuren, an Kali, bez. Natron, gebunden werden konnte. Kamerun-Kopal besteht auch aus Harzsäuren und Resenen, ebenso Zanzibar-Kopal; es ist wahrscheinlich, daß der erstere, welcher sich gegen alkalische Einwirkung in erheblichem Grade resistent zeigte, in seiner Zusammensetzung dem letzteren nahe steht. Manila-Kopal ist größtenteils aus freien Harzsäuren zusammengesetzt; er enthält noch mehr Resen (12 Proz.) wie Zanzibar-Kopal (6 Proz.). Kaurie-Kopal besteht aus freien Harzsäuren und etwas Resen; auch Borneo-Kopal (ein dammarähnliches Harz) setzt sich aus Harzsäuren und Resenen zusammen. Abweichend von den übrigen Kopalen überwiegen bei dieser Kopalsorte die indifferenten Körper, d. h. die Resene, gegenüber den Harzsäuren. — Außerdem kommen in den Kopalen noch ätherische Öle (beim Schmelzen und bei trockener Destillation auftretend), ferner Bitter- und Farbstoffe vor. Die Harzsäuren der Kopale müssen zu der Klasse der Oxysäuren gezählt werden; sie enthalten Hydroxyl und Carboxyl. Durch Einwirkung von Salpetersäure und durch schmelzendes Kali werden manche Harzsäuren, wie die im Zanzibar-Kopal vorkommende Trachylolsäure, $C_{54}H_{85}O_{3}(OH)(COOH)_2$, oxydiert; es bilden sich hierbei Oxalsäure, COOH—COOH und Pikrinsäure $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, bei Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure und Salicylsäure und Oxalsäure, infolge der Oxydation mittels Kali. Zanzibar-Kopal enthält von Harz- oder Resinolsäuren (Trachylolsäure und Isotrachylolsäure) 84 Proz. Bei Manila-Kopal macht die freie Harzsäure etwa 80 Proz. aus; Tschirch nennt sie α- und β-Mankopalolsäure, $C_{10}H_{18}O_2$. Kaurie-Kopal besteht auch größtenteils aus freien Harzsäuren. Während letztere in diesem Kopale zum weitaus überwiegenden Teile amorph (α u. β-Kaurolsäure, $C_{12}H_{20}O_2$, Kaurinolsäure, $C_{17}H_{34}O_2$, und Kauronolsäure, $C_{12}H_{24}O_2$) und nur zu einem kleinen Anteile kristallinisch (Kaurinsäure, $C_{10}H_{16}O_2$) vorkommen, sind die freien Harzsäuren des Manila-Kopales nur amorph.

Lösungsmittel für Harze. Versuche von M. Bottler (Chemzg. 1906, 215) über die Löslichkeit der Kopale und anderer Harze in Dichlorhydrin, Methyläthylketon, Terpineol, Tetrachlorkohlenstoff und wässerigen Chloralhydratlösungen ergeben, daß auch in diesen Lösungsmitteln die weicheren, meist an Lufteinschlüssen reicheren Harze leichter löslich sind als die härteren.

Verfahren zur Herstellung eines harzartigen Kondensationsproduktes aus Phenol und Formaldehydlösung unter Anwendung von Säuren als Kondensationsmittel von

L. Blumer (D. R. P. Nr. 172877) ist dadurch gekennzeichnet, daß man zum Zweck der Herstellung eines dem Schellack ähnlichen Harzes Formaldehyd auf Phenol in molekularen Verhältnissen (d. h. 1 Mol. Phenol auf 1 Mol. Formaldehyd) bei Temperaturen, die bis zum Siedepunkt des Reaktionsgemisches erhöht werden, einwirken läßt, unter Anwendung von in der wässerigen Formaldehydlösung gelösten organischen Oxysäuren als Kondensationsmittel. — In einem geräumigen, verbleiten, mit Haube und Abzugsrohr versehenen Doppelkessel werden 155 k technische Weinsäure mit 150 k 40proz. Formaldehydlösung versetzt. Durch gelindes Erwärmen wird die Säure vollständig gelöst und dann 195 k 100proz. technischer Carbolsäure hinzugegeben. Hierauf wird so lange gelinde erhitzt, bis die Reaktion eintritt, welche letztere den ganzen Kesselinhalt etwa 10 Minuten lang in lebhaftem Sieden erhält. Nach beendigter Reaktion schwimmt das Harz als ölige Masse auf der Oberfläche, von wo es abgenommen, in heißes Wasser gebracht und durch Kochen unter Zugabe von wenig Ammoniak von dem in geringer Menge anhaftenden Phenol und Formaldehyd befreit wird. In kaltes Wasser gegossen, erstarrt es sofort zu weißen, dem Schellack gleichenden Stangen.

Verfahren zur Gewinnung von in verdünnten Alkalilaugen leicht löslichen, harzartigen Produkten aus Harzölen unter gleichzeitiger Gewinnung öliger und wässeriger Destillate von H. Nördlinger (D. R. P. Nr. 175633) ist dadurch gekennzeichnet, daß Harzöle nach Pat. 163446 (J. 1905, 77) bei Temperaturen über 100° so lange mit einem kräftigen Strom von Luft, Sauerstoff oder ozonisierter Luft behandelt werden, bis der Rückstand in verdünnten Alkalilaugen löslich ist, während die entweichenden Dämpfe behufs Gewinnung öliger und wässeriger Destillate kondensiert werden.

Kautschuk.

Plantagenkautschuk. Nach W. Schellmann (Pflanzer. 1906, 17) liefern Hevea und Manihot in wenigen Jahren guten Kautschuk. Ficus elastica und Castilloa elastica erst bedeutend später. — Rohkautschuk aus Ostafrika ist nach Schellmann (das. S. 1 u. 129) als gut zu bezeichnen. Für Deutsch-Ostafrika ist Hevea brasiliensis am aussichtsvollsten.

Die Kautschukgewinnung in Usambara nimmt nach „Usambara Post" beständig zu. Die Plantage „Tongoni" von Wolters lieferte dies Jahr zuerst einen Ertrag von 600 k. Die Pflanzung besteht erst seit 3 Jahren.

Plantagenkautschuk von Ceylon und Malesien ist nach Burgess (India Rubber 1906, 286) weniger gut als wilder Hevea-Parakautschuk aus Südamerika.

Die Kautschukerträge aus Kickxia elastica sind nach Strunk (Gummiztg. 1905, 248) in Nordkamerun nur etwa halb so groß

als in Südkamerun. — Nach S. Soskin (das. S. 294) liefert am Kamerunberge ein Baum 150 bis 170 g Kautschuk.

Kautschukgewinnung. Nach H. Jumelle (Le Caoutchouc 1906, 422) erhält man aus den Rinden von Landolphia Perrieri nicht nur harzärmeren, sondern auch mehr Kautschuk als aus den Rinden von Mascarenhasia longifolia. — Nach E. de Wildeman (das. S. 424) ist Funtumia elastica der beste Kautschukbaum für Afrika.

Kautschuk in Madagaskar. Nach H. Jumelle (Le Caoutchouc 1906 Nr. 32) stammt der rote Madagaskar-Kautschuk von zwei Schlingpflanzen, Landolphia spherocarpa (einheimischer Name reiabo) und L. Perrieri (piralahy oder vahealahy der Eingeborenen), der schwarze Kautschuk ist das Produkt verschiedener, von den Sakalaven guidroa genannten Bäume, der Mascarenhasia lisianthiflora, M. anceps und M. longifolia. Ein graugelblicher Kautschuk stammt von der Liane lombiro genannt, d. i. Cryptostegia madagascariensis, eine untergeordnete Sorte liefert Marsdenia verrucosa, eine bokalahy genannte Schlingpflanze. Euphorbia Pirahazo gibt einen weißlichen, mittelwertigen Kautschuk.

Heveakautschuk. Nach E. de Wildeman (Le Caoutchouc 1906, 396) gibt es verschiedene Heveaarten. Im Amazonengebiete werden die Samen unter faulende Blätter auf den Boden gelegt, wo sie in 14 Tagen hochschießen und im dritten Jahre bereits die Kakaopflanzen überragen, denen sie dann als vorzügliche Schattenbäume dienen. Die Rentabilität der Kautschukpflanzung ist dreißigmal höher als die der Kakaopflanzung am gleichen Orte.

Die Kautschukgewinnung auf der Plantage Kepitigalla beschreibt Etherington (India Rubber 1906, 107). — Nach H. G. Granger bewährt sich in Columbien der schnell wachsende Baum Manihot Glaziovii, welcher den Ceara-Kautschuk liefert. — Nach E. de Wildeman (Le Caoutchouc 1906, 455) gibt es verschiedene Arten von Manihot Glaziovii.

Zur Anzapfung von Kickxia elastica liefern nach H. Strunk (Tropenpflanzer 1906, 141) Vertikalschnitte in 10 cm Abstand die beste Ausbeute.

Latex der Kickxia elastica. Nach H. Strunk (Ber. d. pharm. Ges. 1906, 214) ist die Kickxia (Funtumia) elastica der wichtigste Kautschukbaum Westafrikas. Sein Verbreitungsgebiet reicht von der Goldküste über Kamerun bis zum Kongo. Bei der Kickxia wird die Koagulation meistens durch Kochen des Latex erzielt. Der Latex wird durch Anschneiden der Rinde zum Ausfließen gebracht. Er nimmt mit der Höhe des Baumes, also auch mit der Dicke der Rinde ab. Die Eingeborenen Kameruns erhalten den Kickxiakautschuk in der Weise, daß sie den frisch gesammelten Latex mit etwa der Hälfte Wasser versetzen und dann in Tontöpfen kochen. Das Kochgeschirr ist alsdann mit einer weißen, käsigen Masse erfüllt, welche sich leicht zusammenballt. Man formt die Masse zu etwa 5 cm dicken Stäben, die dann in kleine Stücke zerschnitten und getrocknet werden. Die Gerinnung des Latex geht

aber auch ohne Anwendung von Wärme von statten am besten, wenn man eine Menge in die fünffache Menge Wasser gießt, das sich in einem hohen Gefäße befindet. Der Kautschuk scheidet sich nach wenigen Sekunden als schneeweißer, käsiger Brei oder auch zusammenhängend an der Oberfläche des gelblich gefärbten, klaren Serums ab und kann durch Schleudern gewonnen werden. Der so erhaltene Kautschuk verliert bald an Elastizität und wird auch schnell klebrig. Das Klebrigwerden ist auf Oxydationsvorgänge zurückzuführen. — Der so ausgeschiedene Kautschuk enthielt nach vollständigem Austrocknen noch 6,25 Proz. Eiweißstoffe, im Serum blieben noch 1,88 Proz. gelöst. Beim Behandeln dieses Kautschuks mit Petroläther blieben aufgequollene Stückchen zurück, die aus wasserlöslichen Substanzen (Zucker, Pflanzenschleim, Salze, Eiweiß) bestanden, welche in dem durch Kochen ausgeschiedenen Kautschuk weniger enthalten sind. Doch bleibt beim Kochen des Latex immer eine gewisse Menge unkoaguliert zurück. welche durch Fällen mit Wasser gewonnen werden kann. Bei vielen Kautschukpflanzen beschleunigen Säuren die Koagulation des Latex. So wird z. B. von den Eingeborenen Süd-Kameruns der saure Saft der Bossangapflanze (Cortus afer und C. Lucanasianus) zur Koagulation des Latex der Landolphiaarten verwendet, auf den Latex der Kickxia elastica hat dieser Saft keinen Einfluß, ebenso verhalten sich 0,1 und 0,5 und 0,25 Proz. Essigsäure, Salzsäure von 25 Proz. in kleinen Mengen verhindert sogar die Koagulation, während sie starke Salzsäure von 32 Proz. beschleunigt.

Mono-Kautschuk. Im Schutzgebiet Togo wird aus einer Ficusart, Sagada- oder Tetetu-adrobo, dieser den Niger Flakes-Pasten ähnliche Mono-Kautschuk folgendermaßen gewonnen: Der aus Einhieben durch ein Haumesser ausfließende Milchsaft wird von einem aus Maismehl bereiteten faustgroßen Klumpen aufgenommen, mit welchem der Kautschuksammler die Ausflußstellen betupft. Der Milchsaft scheint im Maiskloß infolge der Einwirkung eines Fermentes sofort zu koagulieren. Der Kloß wird nun in Wasser geknetet und der erhaltene Kautschuk unter Wasser aufbewahrt (Tropenpfl. 1906, 546).

Verfahren zur Gewinnung haltbarer, auf große Entfernungen versandfähiger Milchsäfte beliebiger Gummiarten von L. Morisse (D. R. P. Nr. 176661) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die die Milchsäfte liefernden Bäume an denjenigen Stellen, die mit den ausfließenden Milchsäften in Berührung kommen, mit wässerigen alkalischen Lösungen behandelt, welch letztere auch den Auffang- und Versandgefäßen oder in an sich bekannter Weise den mit dem Milchsaft schon gefüllten Gefäßen event. gleichzeitig mit antiseptischen Mitteln, wie Phenol oder Formol, zugesetzt werden.

Verfahren zur Gewinnung der Guttapercha und Balata aus Blättern und Holzteilen der diese Stoffe liefernden Bäume und Sträucher von F. Frank und E. Marckwald (D. R. P. Nr. 165997) ist dadurch gekennzeichnet, daß diese mit dünnen Lösungen

von Ätzalkalien oder kohlensauren Alkalien unter mäßigem Druck so lange erhitzt werden, bis die geschmolzene Guttapercha bez. Balata aus den Holzteilen ausgetreten ist und sich infolge ihres geringen spezifischen Gewichts an der Oberfläche der angewendeten Lauge gesammelt hat, so daß eine Behandlung mit irgend welchen Lösungsmitteln für Guttapercha oder Balata entbehrlich gemacht wird.

Verfahren zur Herstellung von dünnen Kautschukblättern von A. C. Blossier (D. R. P. Nr. 175 297) ist dadurch gekennzeichnet, daß reinem Paragummi nach vorheriger Erweichung ein gepulvertes Gemisch von Zinkoxyd und Magnesia mit Schwefelblüte beigefügt wird.

Verfahren zum Überziehen von Vulkanitplatten mit Metallfolien der Neurostaing-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 170 361) ist dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzielung einer innigen Verbindung zwischen Metall und Kautschuk Folien verwendet werden, die aus einer Legierung zweier Metalle bestehen, von denen das eine vom Schwefel gar nicht und das andere stark angegriffen wird, so daß der Schwefel des Kautschuks beim Vulkanisationsprozeß die Folien bis zu einem gewissen Grade anätzen kann.

Verfahren zum Vulkanisieren der in Form von Gummistreifen um den Leiter herumgepreßten Isolierschicht elektrischer Leitungen von J. Kilsée (D. R. P. Nr. 168 457) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Isolierschicht durch einen durch den Leiter geschickten Strom von innen heraus erhitzt wird.

Vulkanisiervorrichtung für Kautschukschläuche und Hartkautschukrohre mit Heizvorrichtung zum Hindurchführen des Formlings von F. Handrock (D. R. P. Nr. 173 082) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Heizvorrichtung aus einem unmittelbar vor dem Pressemundstück angeordneten Heizmantel besteht, der den aus dem Mundstück austretenden Formling umgibt, ohne ihn zu berühren.

Verfahren zur Herstellung von Hohlkämmen oder anderen Hohlkörpern aus Kautschuk, die nur mit Metallfolie bedeckt vulkanisiert werden, von H. Traun & Söhne (D. R. P. Nr. 170 118), ist dadurch gekennzeichnet, daß zum Zwecke des freien Austrittes der Luft während der Vulkanisation zwischen die unvulkanisierten Kammhälften ein Röhrchen aus beliebigem Material eingelegt wird.

Presse zur Herstellung von Hartgummistöpseln für Flaschenverschlüsse u. dgl. mit schrittweise geschalteter sowie mit Formlöchern versehener Transportvorrichtung und mit dieser zusammen arbeitender Preßvorrichtung der Vereinigten Berlin-Frankfurter Gummiwarenfabriken (D. R. P. Nr. 170 195).

Wickelband zum Einwickeln auf Trommeln zu vulkanisierender Kautschukdecken der Asbest- und Gummiwerke Alfred Calmon, Aktiengesellschaft (D. R. P. Nr. 167 721).

Metallisch elastischer Stoff, bestehend aus der innigen Verbindung von Kautschuk, Guttapercha oder ähnlichen Stoffen, mit feinen metallischen Spänen, von F. G. Walker (D. R. P. Nr. 172 382), ist dadurch gekennzeichnet, daß Drehspäne o. dgl. in verfilztem Zustande in der elastischen Masse durch Pressung eingebettet sind.

Verfahren, um Gummi von den mit ihm verbundenen Stofffasern zu trennen, von H. Penther (D. R. P. Nr. 174 083), ist dadurch gekennzeichnet, daß die Stofffasern durch Vermittelung von Spitzen oder Zacken, die sich auf einer mit dem Gut in Berührung tretenden Fläche befinden, durch Losreißen von dem Gummimaterial entfernt werden, wobei eine Zerkleinerung des Gummimaterials möglichst vermieden wird.

Verfahren zur Wiederbrauchbarmachung von vulkanisierten Gummiabfällen unter Verwendung von schwefelbindenden Stoffen von A. Kittel (D. R. P. Nr. 172 866) ist dadurch gekennzeichnet, daß die zerkleinerten Gummiabfälle mit derartigen Stoffen, z. B. kohlensauren Alkalien oder Ätzalkalien, in pulverförmigem, trockenen Zustande gemengt werden, worauf die erhaltene Masse zu Kuchen gepreßt und in gepreßtem Zustande einer Temperatur von 220 bis 280° durch 2 bis 3 Stunden je nach der Art des zu verwendenden Materials ausgesetzt wird.

Verfahren zur Wiedergewinnung von vulkanisiertem Kautschuk und Ebonit von B. Roux (D. R. P. Nr. 166 639) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Kautschuk oder das Ebonit in kleine Stückchen oder in Körnerform übergeführt, erforderlichenfalls mit Schwefel versetzt und bei einer Temperatur, die 150° erreichen kann, und einem Druck, der 100 bis 500 Atmosphären und mehr erreichen kann, komprimiert wird.

Verfahren zum Regenerieren von Kautschuk von P. Alexander (D. R. P. Nr. 171 037) ist dadurch gekennzeichnet, daß bei der Lösung der Kautschukabfälle außer dem flüchtigen Lösungsmittel noch solche Körper zugesetzt werden, welche sich selbst durch Schwefelaufnahme kautschukartig verändern.

Verfahren zum Wiederverwendbarmachen von Kautschukabfällen von L. T. Petersen (D. R. P. Nr. 174 797) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die zerkleinerten Abfälle in geschlossenen Gefäßen mit einer wässerigen Phenol- oder Kreosotlösung auf 150 bis 190° erhitzt.

Herstellung von Hartgummistöpseln nach Vereinigte Berlin-Frankfurter Gummiwarenfabriken (D. R. P. Nr. 164 893 u. 165 062).

Die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes auf den Parakautschuk untersuchte E. Herbst (Ber. deutsch. 1906, 523).

Das Trocknen von Rohgummi in Vakuumtrockenschränken ist nach E. Schulze (Gummiztg. 1906, 656 u. 681) nicht vorteilhaft,

er empfiehlt das Trocknen in warmer Luft. — A. Wassmann (das. S. 1107) wärmt den Schrank mit $^1/_2$ At.-Dampfdruck an, schiebt die mit Rohgummifellen beschickten Horden in den Schrank, schließt diesen dicht ab, evakuiert bis zu 65 oder 70 mm Quecksilber, wobei die Temperatur auf 35 bis 40° steigt. Man läßt auf etwa 30° zurückgehen und hält diese Temperatur 2 Stunden lang an. Dann trocknet man noch 1 bis 2 Stunden bei 50 bis 60°, bei geringeren Kautschuksorten nicht über 45°. Para trocknete bei 65 mm Vakuum und 50 bis 55° schon in $1^1/_2$ Stunde vollständig aus.

Das Kaltvulkanisieren in einer Lösung von Schwefelchlorür in Schwefelkohlenstoff untersuchte R. Ditmar (Gummiztg. 1906, 394 u. 678). Er findet, daß vulkanisierter Para stets eine größere Belastung und Dehnung aushalte als unvulkanisierter Para, daß die Belastungsgrenze bis zu einer Tauchdauer von 5 Min. steige, dann falle, wieder ansteige, daß die Dehnbarkeit bis zu einer Tauchdauer von 3 Min. ansteige, bis zu 8 Min. abfalle, dann bei 9 Min. wieder hochsteige.

Vulkanisieren von Kautschuk. Nach R. Ditmar (Gummiztg. 1906, 918) wird unter gleichen Bedingungen der Schwefelzuschläge und Vulkanisationsdauer brasilianischer Heveakautschuk sowohl hinsichtlich Elastizität als auch Reißfestigkeit ganz erheblich von einigen bedeutend harzreicheren Kautschuksorten übertroffen.

Bei der Heißvulkanisierung des Kautschuks wurde nach R. Ditmar (Gummiztg. 1906, 972, 999 u. 1077) durch steigende Zusätze von Kongokautschukharz zu Para-Schwefelmischungen die Reißbelastung der Proben erniedrigt, die Dehnung bis zum Riß erhöht und die Aufnahmefähigkeit für Sauerstoff gesteigert. — Zusatz von Bleiglätte bis zu 40 Proz. verbessert den vulkanisierten Kautschuk.

Kreide im vulkanisierten Kautschuk ist nach R. Ditmar (Gummiztg. 1906, 1054 u. 1076) kolloidisiert. — E. Herbst (das. S. 891 u. 998) und W. Esch (das. S. 870) bestreiten dieses.

Beim Vulkanisieren des Kautschuks wird nach R. Ditmar und A. Wagner (Gummiztg. 1906, 1280) ein Teil des Harzes durch Schwefel chemisch gebunden.

Die Geschmacksveränderung von Bier durch Gummischläuche wird nach G. Bode (W. Brauer. 1906, 93) nur durch zugesetzte Faktis veranlaßt. Es sollte daher für alle Geräte aus Gummi, die mit Bier in Berührung kommen können, nur unter Garantie faktisfreie Ware verlangt werden.

Faktisse in der Kabelindustrie. S. Axelrod (Gummiztg. 1906, 1052) findet, daß bei einem Verhältnis von Faktis zu Kautschuk wie 50 : 100 die physikalischen Eigenschaften seiner Mischungen günstiger sind als bei nur anorganischen Füllmitteln, daß jedoch bei übertrieben hohem Faktiszusatz die Eigenschaften wegen der starken Verlängerung des Kautschuks mit diesem voluminösen Füllmittel ungünstiger werden. Vor allem hängt die Qualität einer Kabelmischung von der Menge und Güte der angewendeten Kautschuksorten ab, ferner

von dem Vulkanisationskoeffizienten der fertigen Mischung, welcher die Lebensdauer der Mischung bestimmt. Die Vorschriften für Kabelmischungen sollen vor allen Dingen einen Mindestgehalt an erstklassigem Kautschuk und den höchsten zulässigen Vulkanisationskoeffizienten vorschreiben, hingegen chlorhaltige, säurehaltige und metallhaltige Beimischungen verbieten. Brauner Faktis sollte nicht verboten werden; weiße Chlorschwefelfaktis sind von der Verwendung ausgeschlossen.

Durit ist ein von der Fabrik Fritz Heede in Hannover-Münden hergestelltes Kautschukfabrikat, das von der Firma folgendermaßen charakterisiert wurde: „Durit ist ein aus einer neuen chemischen Verbindung und einer dadurch bedingten neuen Herstellungsweise hervorgegangenes Gummierzeugnis, welches gegenüber dem bisher gebrauchten Material wesentliche Vorzüge aufweist". — Nach Untersuchungen von R. Thal (Apoth. 1906, 623) dürfen Duritschläuche, da die Duritmasse bleihaltig ist, für den medizinischen Gebrauch, besonders zu Drainagezwecken, nicht zugelassen werden; selbst 2proz. Phenollösung nimmt in kurzer Zeit Blei aus den Schläuchen auf. Die Duritschläuche besitzen eine bedeutend geringere Elastizität und Dehnbarkeit als die aus Parakautschuk und Schwefelantimon hergestellten Schläuche. — Auch in ökonomischer Beziehung ist die Verwendung von Duritfabrikaten im Militär-Medizinalressort unmöglich, da sowohl Duritschläuche, als auch Eisbeutel beim Aufbewahren an der Luft leicht verderben, und die Schläuche in der vorgeschriebenen 2proz. Phenollösung nicht aufbewahrt werden können. Aus Parakautschuk und Schwefelantimon hergestellte Schläuche erleiden selbst bei fünfjährigem Liegen in trockener Laboratoriumsluft keine Veränderung und werden auch durch 2proz. Phenollösung im Verlaufe derselben Zeit fast nicht beeinflußt, indem nur Spuren von Antimon in Lösung gehen, wobei jedoch keine Abnahme der Dehnbarkeit stattfindet und kein Aufquellen der Schläuche eintritt. Ferner kann angenommen werden, daß auch die Duritsitzringe und Heißwasserbeutel sich nicht so lange unverändert halten werden, wie die aus Parakautschuk, Zinkoxyd und Schwefel hergestellten Gegenstände. — Der Gehalt an etwa 5 Proz. in 8proz. alkoholischer Natronlauge löslicher Substanzen berechtigt zur Annahme, daß die untersuchten Duritfabrikate nicht aus Parakautschuk, sondern aus einer Kautschuksorte geringerer Qualität hergestellt waren, welche Annahme auch in der leichten Verderblichkeit der Schläuche und Eisbeutel Unterstützung finden dürfte.

Für Rohkautschukbestimmung empfiehlt R. Ditmar (Gummiztg. 1906, 204 u. 364): 1. Bestimmung der Feuchtigkeit durch Trocknen von etwa 1 g Rohkautschuk aus dem Balleninnern bei 60°. 2. Herstellung einer Durchschnittsprobe aus 4 bis 10 g Rohkautschuk durch zweckentsprechende Behandlung auf einer Versuchswalze. 3. Bestimmung der anorganischen Verunreinigungen durch Veraschung von 1 g des Durchschnittsmusters im Platintiegel. 4. Bestimmung des Harzgehaltes in etwa 4 g der am besten im Vakuumexsiccator über

H_2SO_4 getrockneten Durchschnittsprobe durch 3- bis 5stündiges Extrahieren mit 130 cc Aceton im Soxhlet. 5. Quellen von etwa 1 g der entharzten und im Vakuumexsiccator über Paraffin getrockneten Durchschnittsprobe durch Erhitzen mit 10 cc Benzol auf dem Wasserbade. Es sind etwa 2 Stunden erforderlich, damit eine gleichmäßig dünnflüssige Quellung entsteht. 6. Bestimmung der Summe der organischen und anorganischen Verunreinigungen durch Zentrifugieren der Benzolquellung. Die Benzolquellung wird in die gewogenen und graduierten Gläser einer Zentrifuge gebracht und 10 bis 20 Minuten lang zentrifugiert. Die vollkommen klare Quellung wird abgegossen, der Niederschlag mit reinem, warmen Benzol aufgerührt und von neuem zentrifugiert und dies so oft wiederholt, bis der Niederschlag vollkommen rein ist. Dann wird nacheinander mit etwas Aceton und Äther zentrifugiert und schließlich bei 90° getrocknet und gewogen. Die Differenz von 6 und 3 ergibt den Gehalt an organischen Verunreinigungen. Der Reinkautschukgehalt ergibt sich aus der Differenz sämtlicher Bestimmungen von 100; er kann aber auch dadurch bestimmt werden, daß nach dem Zentrifugieren die mit dem Waschbenzol vereinigte Benzolquellung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand im Vakuumexsiccator über Paraffin getrocknet und gewogen wird.

Die Kautschukuntersuchung bespricht ausführlich W. Esch (Gummiztg. 1906, 494, 870 u. 919).

Für die Untersuchung von Kautschuk ist nach R. Ditmar (Gummiztg. 1906, 394, 441 u. 608) das von Weber empfohlene Pyridin unbrauchbar, da es auch Peche und Asphalte löst. Essigäther löst nicht nur Kautschukharze, sondern auch einen Teil des Kautschuks. — Auch nach W. Esch (das. S. 324 u. 629) ist Pyridin nicht verwendbar.

Zur Prüfung von Kautschukwaren auf ihre Haltbarkeit erhitzt R. Ditmar (Gummiztg. 1906, 628) die Kautschukproben in Sauerstoffatmosphäre auf 100° in einem Bombenofen und ermittelt die Gewichtsänderung, die teils positiv infolge Oxydation, teils negativ infolge Überführung freien Schwefels in Schwefeldioxyd sein kann. Vor und nach der Oxydation stellt man mit den Kautschukmustern Reißproben an.

Zur Bestimmung des Antimongehaltes im vulkanisierten Kautschuk erhitzt B. Wagner (Chemzg. 1906, 638) 0,5 bis 1 g der fein zerkleinerten Probe mit der fünffachen Menge eines Gemisches von 1 Teil Natriumnitrit und 4 Teilen Kaliumcarbonat und fällt die Lösung mit Schwefelwasserstoff.

Die Untersuchung von Ebonit oder Hartgummi bespricht R. Thal (Chemzg. 1906, 499).

Mistelkautschuk. G. Fendler (Gummiztg. 1906, 181) untersuchte den Kautschuk aus den vor kurzem in Venezuela aufgefundenen Kautschukmisteln. Von dem über H_2SO_4 getrockneten Kautschuk sind 82,88 Proz. in Petroläther löslich. Aus der Petroläther-

lösung sind 52,18 Proz. Kautschuksubstanz durch Alkohol ausfällbar, während der Rest Harz ist.

Guttapercha und Balata. Nach W. A. Caspari (J. Chemical 1905, 1274) sind die Kohlenwasserstoffe der Guttapercha und Balata identisch; beide verhalten sich bei der trockenen Destillation und beim Nitrieren ähnlich.

Die Balata wird nach R. Ditmar (Gummiztg. 1906, 522) aus dem Milchsafte, hauptsächlich in Venezuela, Surinam und Guyana, gewonnen. Der Milchsaft scheidet rascher Balata aus als Kautschukmilchsaft den Kautschuk. Man scheidet die Balata durch Verdunsten des Wassers an der Sonne oder durch Kochen oder durch Zusatz von Säuren ab. Die Säuremethode wird selten angewandt.

Celluloid u. dgl.

Verfahren, Celluloid unentflammbar zu machen, von G. E. Woodward (D. R. P. Nr. 171428), ist gekennzeichnet durch Vermischung des Celluloids mit einer Lösung von Fischleim unter Zusatz von arabischem Gummi, Gelatine und Rüböl.

Verfahren zur Herstellung von Kämmen zur Haarpflege aus Celluloid der Rheinischen Gummi- und Celluloid-Fabrik (D. R. P. Nr. 165988) ist dadurch gekennzeichnet, daß ein nicht vorgeformter Celluloidstreifen, dessen Dicke und Länge gleich der Rückenstärke und Länge des herzustellenden Kammes ist, und dessen Breite so gewählt wird, daß das Gesamtvolumen des Celluloidstreifens dem Volumen des herzustellenden Kammes ungefähr gleichkommt, derart in eine Form eingelegt und verpreßt wird, daß eine Kante des Celluloidstreifens sich der Rückenlinie der Kammform anschmiegt.

Verfahren zur Herstellung celluloidartiger Massen derselben Fabrik (D. R. P. Nr. 168497) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Campher teilweise durch Zucker- und Stärkearten oder Dextrin ersetzt wird, die vorher mit Aldehyden behandelt worden sind.

Verfahren zur Herstellung celluloidartiger Massen von C. Claessen (D. R. P. Nr. 172941) ist gekennzeichnet durch den teilweisen oder völligen Ersatz des Camphers durch Isobornylacetat.

Zur Herstellung celluloidähnlicher Massen wird nach C. Claessen (D. R. P. Nr. 172966) der Campher ganz oder teilweise durch Benzylidendiacetessigester oder Benzylidenacetessigester oder durch Mischungen beider ersetzt.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 172967) wird der Campher ganz oder teilweise durch das durch Einwirkung von Salzsäuregas auf den Benzylidendiacetessigester entstehende Kondensationsprodukt, das 3-Methyl-5-phenyl-4, 6-dicarboxäthyl-δ_2-keto-R-hexen, ersetzt.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 174 259) wird der Campher ganz oder teilweise durch Äthylidendiacetessigester oder durch Mischungen von Äthylidendiacetessigester mit Benzylidendiacetessigester oder Benzylidenacetessigester ersetzt.

Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus Celluloidplatten u. dgl. durch Fließen unter Erwärmung und Druck von Kohl & Wengenroth (D. R. P. Nr. 172 622) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Celluloidplatte zunächst durch Biegen, Stanzen u. dgl. teilweise in den Hohlraum der Form eingeführt und diese dann durch das nachfließende Celluloid in bekannter Weise vollständig ausgefüllt wird.

Verfahren zur Darstellung von celluloidähnlichen Massen von F. Raschig (D. R. P. Nr. 174 914) ist gekennzeichnet durch den völligen oder teilweisen Ersatz des Camphers durch Cyclohexanon und dessen Homologe, Cyclohexanol und dessen Homologe oder Gemische von diesen Hexanonen und Hexanolen.

Zur Herstellung celluloidartiger Massen ersetzen Kühl & Eisenmann (D. R. P. Nr. 173 796) die im Pat. 128 120 (J. 1902, 593) die dort als Campherersatz bei der Celluloidfabrikation verwendeten Phosphorsäureester durch die Einwirkungsprodukte des Phosphoroxychlorids bez. Phosphortrichlorids oder Phosphorthiochlorids auf Dichlorhydrin oder durch Gemische dieser Einwirkungsprodukte.

Verfahren zur Herstellung celluloidartiger Massen der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 173 020) ist dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung derselben den Campher bez. dessen Ersatzmittel ganz oder teilweise durch Benzylidendiacetat oder dessen Monochlorsubstitutionsprodukte ersetzt.

Verfahren zur Darstellung celluloidähnlicher Massen derselben Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 176 474) besteht darin, daß man die Alkylacetverbindungen derjenigen drei- und mehrfach chlorierten Aniline, in welchen beide Orthostellungen zur Aminogruppe durch Chlor besetzt sind, mit Ausnahme des s-Methylacettetrachloranilids und des Benzylacetpentachloranilids, mit Nitrocellulose in bekannter Weise verarbeitet.

Presse zum Formen von Gegenständen aus Celluloid o. dgl. von G. W. Ludovici (D. R. P. Nr. 170 196).

Verfahren zur Herstellung eines Ersatzmittels für Ebonit, Horn, Celluloid u. dgl. durch Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd von W. H. Story (D. R. P. Nr. 173 990) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Formalin mit Carbolsäure etwa im Verhältnis von 3 zu 5 Gewichtsteilen miteinander vermischt und in einem lose verschlossenen oder mit Rückflußkühler versehenen Gefäß einige Zeit kocht, bis die Masse eine milchige Beschaffenheit angenommen hat, worauf man diese in einem offenen Gefäße so lange weiterkocht und eindampft, bis sie zähe und dickflüssig geworden ist, und sie schließlich bei einer Temperatur von etwa 80° bis zur vollständigen Erhärtung trocknet.

Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse von A. Allers (D. R. P. Nr. 168 358) ist dadurch gekennzeichnet, daß man wässerigen Anilinchlorhydratlösungen Formalin (40proz. Formaldehydlösung) zusetzt und nach Abkühlung des sich erhitzenden Reaktionsgemisches durch einen weiteren Formalinzusatz das Produkt zum Erstarren bringt.

Verfahren zur Herstellung einer hartgummiähnlichen Masse von P. Lacollonge (D. R. P. Nr. 168 048) ist dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung von Stearinteer mit Ceresin oder Ozokerit event. unter Zusatz von Füllmitteln mit Pikrinsäure unter beständigem Rühren erhitzt, die so erhaltene Masse durch erwärmte Walzen hindurchführt und die erhaltenen Platten einer nochmaligen Erhitzung unterwirft.

Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse aus durch Hitze erweichten, unter Zusatz eines Bindemittels zusammengepreßten Elfenbein- oder Hornspänen, von H. Förster (D. R. P. Nr. 168 360), ist dadurch gekennzeichnet, daß die Masse mit Fasern von Holzwolle oder rohen Pflanzenfasern vermischt wird, zum Zwecke, unter gleichzeitiger Festigung des Zusammenhanges dem aus der Masse hergestellten Gegenstand ein marmorartig geadertes Aussehen zu verleihen.

Verfahren zur Herstellung eines gummiartigen Körpers aus nitriertem, nach der Nitrierung erhitztem Leinöl oder Ricinusöl von The Velvril Comp. (D. R. P. Nr. 168 359) ist dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Nitrierung erhaltene Masse zunächst sorgfältig ausgewaschen und sodann behufs Fertigstellung längere Zeit auf ungefähr 130° erhitzt wird.

Verfahren, selbständige Gelatinegebilde unter Verwendung von Formaldehyd, Akrolein oder Chromverbindungen so zu härten, daß sie ihre Gestalt nicht verändern, von H. Rumpel (D. R. P. Nr. 167 318), besteht darin, daß man auf diese Gelatinegebilde die Härtungsmittel in Lösungen von Alkohol, Äther, Aceton o. dgl. einwirken läßt.

Verfahren zur Herstellung neutralen Pflanzenschleims aus Stärke in fester Form von Gerson & Sachse (D. R. P. Nr. 167 275) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Stärke und stärkehaltige Materialien in 1proz. Natronlauge maceriert und so lange mit leicht zersetzbaren Oxydationsmitteln behandelt, bis die Masse, nach vorheriger Neutralisation der Lauge mit Säure und Auswaschen des Aktionsmittels, in kochendem Wasser sowie in kalter Lauge löslich geworden ist.

Verfahren zur unmittelbaren Herstellung farbiger Cellulosegebilde von Gebr. van den Bosch (D. R. P. Nr. 178 308) ist dadurch gekennzeichnet, daß man eine Lösung von Baumwollensamenschalencellulose durch Eintreten in eine Fällflüssigkeit unter Benutzung einer entsprechenden Öffnung zu den gewünschten Gebilden formt. — Die Baumwollsaatschalen werden, gleichgültig ob

ihnen noch Baumwollfasern anhängen oder nicht, in einer Natronlauge von 3 bis 10° Bé. einige Stunden gekocht, wobei die Wirkung der Lauge durch Anwendung von Druck befördert werden kann. Die Kochflüssigkeit wird darauf von der Masse getrennt und diese mit Wasser ausgewaschen. Hiernach kann man die Masse in einem chlorhaltigen Bad (z. B. von Natriumhypochlorit) mit einem Gehalt von etwa 3 bis 4 Proz. wirksamem Chlor zweckmäßig bei etwa 35° längere Zeit macerieren. Die Masse erhält dadurch eine knorpelartige Beschaffenheit. Je nach der Zeitdauer der Einwirkung gewinnt man auf diese Weise ein Produkt, in welchem mehr oder weniger des dem Ausgangsmaterial anhaftenden Farbstoffes belassen ist, was den verschiedenen Färbungsgrad der aus diesem Material herzustellenden Gebilde bedingt. Von dem Chlorbad wird die Saatschalensubstanz getrennt. Es folgt dann ein Auswaschen mit Wasser, dessen Wirkung man gewünschtenfalls durch Anwendung von bekannten Antichlormitteln unterstützen kann. Die so erhaltene knorpelartige Substanz ist nunmehr für vorliegendes Verfahren geeignet. Durch geeignete Behandlungsweise oder Zusätze, z. B. von Metallsalzen oder Farbstoffen, kann man natürlich die bei dem beschriebenen Verfahren erzielte Naturfarbe noch erheblich abändern.

Zur Herstellung von künstlichem Holz wird nach E. Helbing (D. R. P. Nr. 165582) Torfmasse, sofern erforderlich, ausgewaschen, um etwaige Bestandteile, wie Sand, Lehm und ähnliche Stoffe, zu entfernen. 8 k Torfmasse, 200 bis 400 g Strontian- oder Barythydrat, Kalkhydrat je nach Bedarf, 8 *l* schwefelsaure Tonerde von 2° B. werden innig vermengt und einer Pressung ausgesetzt, wobei das überschüssige Wasser entfernt wird (vgl. J. 1902, 614).

Untersuchungen über Celluloid. Nach W. Will (Z. angew. 1906, 1377) enthält Celluloid 71,5 bis 73,8 Proz. Nitrocellulose und 23 bis 27,3 Proz. Campher. Infolge der Gelatinierung und der Gegenwart verhältnismäßig großer Mengen Campher hat die benutzte Nitrocellulose einen Teil ihrer normalen Eigenschaften eingebüßt. Die zur Celluloidfabrikation dienende Nitrocellulose schwankt im Stickstoffgehalt zwischen 10 und 12 Proz. Sie ist im ursprünglichen Zustande, wie alle Arten nitrierter Cellulose, empfindlich gegen Stoß, Schlag, Reibung und verliert erst durch ihre weitere Verarbeitung die Fähigkeit, auf heftige, mechanische Einwirkungen mit einem Explosionsvorgange zu reagieren. — Nitrocellulose ist eine überaus leicht entzündliche, sehr schnell verbrennende Substanz. Auch diese Eigenschaft ist durch die Anwesenheit von Campher, sowie durch den Umstand, daß eine gelatinierte Masse vorliegt, wesentlich gemildert, wenngleich nicht in dem Grade, als angesichts der weiten Verbreitung von Celluloid zu Zwecken des täglichen Gebrauchs erwünscht wäre. Die Lösung der Aufgabe, ein unentflammbares Celluloid zu schaffen, scheint noch in weiter Ferne zu liegen. — Von praktischer Bedeutung für die vorliegende Frage ist ferner die verhältnismäßig leichte Angreifbarkeit der Nitrocellulose durch höhere Temperaturen. — Nach vielen Versuchen ist Celluloid guter Beschaffen-

heit eine relativ recht unempfindliche Substanz. Außer durch Flamme ist es nur schwer zur Entzündung zu bringen. Stoß, Schlag, Reibung, elektrische Funken, Erwärmung auf 100° und darüber zünden weder, noch können solche Einwirkungen Explosionen hervorrufen. Bedenken sind gerechtfertigt gegenüber Celluloiden mangelhafter Beschaffenheit. Solche können schon bei Temperaturen, wie sie in geheizten Räumen bei ungünstiger Aufbewahrung in der Nähe der Heizquelle u. s. w. sich finden, zur Zersetzung kommen. Solche minderwertige Celluloide erkennt man am relativ niedrig gelegenen Verpuffungspunkt. — Die Verbrennung entzündeter Celluloide vollzieht sich ohne Explosion. Zu beachten ist aber, daß: 1. Celluloidstaub, wie er wohl bei Bearbeitung des Celluloids auftreten kann, bei der Entzündung Veranlassung zu einer Explosion geben kann und daß 2. das bei der Verbrennung oder beim Abbrennen von Celluloid sich bildende Gasgemenge bei Zutritt von Luft eine explosionsfähige Gasmischung liefern kann. — Die bei der Zersetzung von Celluloid oder der Verbrennung bei ungenügendem Luftzutritt sich bildenden Gase können infolge eines Gehaltes an Stickstoffoxyd, Kohlenoxyd oder auch Blausäure giftig wirken, eine Tatsache, die zumal auch bei Löscharbeiten im Auge behalten werden sollte.

Stabilität des Celluloids. Nach K. Voigt (Z. angew. 1906, 287) ist bis jetzt keine Tatsache bekannt, die geeignet wäre, die leichtere Zersetzlichkeit bez. Entzündlichkeit von solchem Celluloid, dessen Nitrocellulose minder gut ausgewaschen wurde, zu beweisen. — Nach A. Voigt (S. 237) steht fest, daß verschiedene ungünstige Momente zusammentreffen müssen, um Celluloid zur Selbstzersetzung zu bringen, ebenso fest steht es aber, daß nur solche Fabrikate zur Selbstzersetzung neigen, welche schlecht entsäuert sind: bei Anwendung von gut stabilisierter Kollodiumwolle werden alle elektrischen und sonstigen geheimnisvollen Vorgänge und Einwirkungen erfolglos bleiben. Bekanntlich wurde die fabrikatorische Herstellung des Pyroxylins im Großen erst möglich mit der Einführung des Holländers. Erst die Zerfaserung des Materials, die Zerkleinerung bis auf Bruchteile von Millimetern ermöglichte die völlige Entfernung der Säuren und anderer löslicher nicht haltbarer Oxydationsprodukte, wodurch eben erst säurefreie stabile Fabrikate geschaffen wurden. Seit dieser Zeit haben die Selbstzersetzungen und Explosionen von Schießbaumwolle aufgehört. — Allerdings hebt der starke Campherzusatz, welchen das Celluloid erfährt, die Neigung zur Selbstentflammung und zur Explosion ziemlich auf, und ist es nur so zu erklären, daß größere Unglücksfälle bei Herstellung des Celluloids noch nicht vorgekommen sind; die Masse wird gegen Stoß und Reibung unempfindlich und hört auf, ein Explosivstoff zu sein, leicht „entzündlich“ bleibt sie aber immer noch, und je unreiner die Ware ist, um so tiefer liegt der Entzündungspunkt.

Zur Untersuchung von Celluloid wiegt H. Dubovitz 2 g fein geriebenes Celluloid in einem mit 150 cc Marke bezeichneten Kolben, gibt dazu etwa 100 cc Aceton, verschließt mit dem Glasstöpsel

und schüttelt so lange, bis außer den Mineralstoffen alles gelöst ist. Jetzt ergänzt man die Lösung mit Aceton auf 150 cc, schüttelt durch, gießt 100 cc in einen 100 cc-Kolben und benutzt diesen Anteil zur Bestimmung der löslichen Nitrocellulose. Zu den übrigen 50 cc gießt man etwa 25 cc einer 8proz. Salmiaklösung und schüttelt sie stark durch. Da sich durch das Vermischen des Acetons mit Wasser Wärme entwickelt, kühlt man gleichzeitig unter fließendem Wasser 1 bis 2 Min. ab, damit die Dämpfe den Stöpsel nicht herauswerfen. Nachher sammelt man den Niederschlag in einem Goochschen Tiegel (oder auf einem getrockneten Filter), befreit ihn von dem Campher durch Waschen mit einer Mischung von 1 T. Aceton und 1 T. 8proc. wässeriger Salmiaklösung, dann wäscht man ihn mit etwas abs. Alkohol nach und trocknet bei 60° bis zu konstantem Gewicht.

Gerberei, Leim.

Kamatschilrinde. Nach J. Pässler (D. Gerberzg. 1905, 135) enthielt die von Saipan, einer Insel der Deutsch-Marianen, stammende Rinde im Durchschnitt: Gerbende Substanz 29,3, Nichtgerbstoffe 5,6, Unlösliches 52,1, Wasser 13, traubenzuckerartige Stoffe 0,2, rohrzuckerartige Stoffe 0,4 Proz. Das Gerbmaterial gibt dem Leder eine sehr helle Farbe, welche aber bei längerer Belichtung, wenn auch nicht sehr dunkel, so doch deutlich rot wird. Praktische Gerbversuche zeigten, daß dies Produkt zur Gerbung von Oberleder und in Verbindung mit anderen Gerbstoffen zur Gerbung von Vacheleder gut geeignet ist. Es liegt hier ein sehr beachtenswertes Gerbmaterial vor, welches dem Interesse der Kolonialkreise zu Kulturversuchen zu empfehlen ist.

Einige Gerbstoffe untersuchten E. Strauss und B. Gschender (Z. angew. 1906, 1121). Dem Quebrachogerbstoff käme demnach die Formel $[C_{41}H_{44}O_{18}(O.CH_3)_2]_2$ zu. — Malettogerbstoff hat dieselbe Zusammensetzung. Sumachgerbstoff ist von Tannin verschieden.

Die Maletrinde hat nach W. Eitner (Gerber 1906, 34) seit der kurzen Zeit, in welcher die europäischen Gerber dieselbe kennen lernten, infolge einer Anzahl von günstigen Eigenschaften, welche dieser Rinde als Gerbmaterial zukommen, sich rasch eingeführt und findet immer mehr Anwendung, so daß die Nachfrage dafür im steten Steigen begriffen ist. Angebliche Verfälschungen mit anderen Eucalyptusrinden sind noch nicht bewiesen.

Quebrachogerbstoff. M. Nierenstein (Ledermarkt, Coll. 1906, 141) versuchte einen der im Quebrachoholz enthaltenen Pyrocatechingerbstoffe zu gewinnen.

Elandbohnenwurzel bespricht W. Eitner (Gerber 1906, 92). Nach einem Bericht des Direktors des Agrikultur-Departements in Transvaal sollen „Eland Boontjes“, die Wurzeln von Elephantorrhiza Burchellii, einen hohen Gerbstoffgehalt besitzen; sie werden von den Buren zum

Gerben von Leder verwendet. Es wird diesem Gerbstoff aber nachgesagt, daß er dem Leder ein rote Farbe gibt, die den Wert des Leders verringert und daß er das Leder unerwünscht weich macht. Die Pflanze findet sich in großen Mengen in Transvaal, Oranje-River-Kolonie und in den Hochländern von Natal, und es wäre wohl möglich, daß ihr Wert in London mit Rücksicht auf eine Anpflanzung in solchen Gegenden geschätzt werden könnte, die für eine erfolgreiche Wattle-(Mimosa-)Kultur infolge Trockenheit ungeeignet sind. — Nach Versuchen im Imperial Institute in London enthält die trockene Wurzel 22,3 Proz. Gerbstoff und 16,8 Proz. Zuckerstoffe. Kleine Gerbversuche mit gekälkten Kalbfellen gab ein weiches, aber ziemlich zähes Leder von blaß rötlichbrauner Farbe, etwas heller als die mit australischer Mimosarinde erhaltene. Darnach bildet die Wurzel von Elephantorrhiza Burchellii für den lokalen Bedarf ein recht befriedigendes Gerbmaterial, es ist jedoch zweifelhaft, ob sich ein Export rentieren würde. Als allgemeine Regel kann man annehmen, daß sich der Export von Gerbmaterialen nur bei einem Gerbstoffgehalt von mindestens 30 Proz. lohnt, wenn nicht, wie beim Sumach, besondere wertvolle Eigenschaften dazu kommen. — Dagegen hält Eitner dieses Gerbmittel für beachtenswert. Nach dem sehr günstigen Stande der Canaigrekulturen in Österreich kann man sich zu der Aufnahme von Kultivationsversuchen der Elandbohnenpflanze mit Hoffnung auf Erfolg bewogen fühlen, da der Gerberampfer in nahzu denselben Breitegraden seine Heimat hat wie die Elandbohnen, und von solchen aus sich sehr gut nach Österreich verpflanzen ließ. Wenn die Elandwurzeln denselben Gehalt an Gerbstoff wie die Canaigre ergeben, so hätte möglicherweise erstere Pflanze den Vorzug für die Landwirtschaft, da sie genießbare Früchte trägt, welche zumindest als Viehfutter verwendet werden könnten.

Den Gerbstoffgehalt westaustralischer Rinden bestimmten E. A. Mann und R. E. Cowles (J. Chemical 1906, 831):

		Feuchtigkeit	Nichtgerbstoffe	Gerbstoffe
Gewöhnl. Malettorinde	Eucalyptus occidentalis .	10,4	16,2	44,5
Salmon-Gummi . .	„ salmonophloia .	9,4	7,1	16,9
Mannah	Accacia decurrens . . .	7,0	6,8	15,1
York-Gummi . . .	Eucalyptus loxiphleba . .	7,1	6,7	10,6
Morral	„ longicornis .	5,5	6,7	8,7
Weißer Gummi . .	„ redunca . .	10,6	7,4	12,5
Silbermaletto . . .	„ occidentalis .	10,7	12,8	34,6
Schwarze Maletto . .	„ „ .	11,7	9,9	39,3
Yate	„ cornula . . .	3,9	5,8	10,1
Salmon-Gummi (groß)	„ salmonophloia .	10,1	6,6	19,8
„ (klein)	„ „ .	4,5	11,2	12,2

Gegen die Sumachverfälschung, durch welche die Sumachkultur in Sicilien gefährdet wurde, hat die italienische Regierung schon i. J. 1897 ein Dekret erlassen. Jetzt hat sie folgende Bestimmungen erlassen (Gerber 1906, 318):

Neue Verordnung: Verfälschungen im Handel mit Sumach hintanzuhalten, genehmigt kurzum mit königl. Dekret-Zusatz zum Reglement vom 2. Juli 1897. Art. 1. Als Sumach zerrieben (zermalmt) ist gedroschener Sumach angesehen, wie auch in ganzen Blättern ohne Stiel. Sumach in Pulverform ist schon gemahlener Sumach. — Art. 2. Die vom Gesetze Art. 1 vorgeschriebenen Zeichen auf den Emballagen, Frachtbriefen, Fakturen und Register müssen, was Sumach anbelangt, bestimmen die Qualität der Ware und bei gemischtem Sumach in Prozenten die einzelnen Bestandteile der Mischung. Ist keine Mischung vorhanden, dann wird der Sumach als echt erklärt. — Art. 3. Um die richtige Bestimmung des Ursprunges und der Qualität der Ware besser sicherzustellen, muß jeder, der Sumach fabriziert, handelt oder ausführt, der Handelskammer seines Bezirkes bekannt geben: die Firma, den Handels- und Gewerbewohnplatz, die Fabriksmarken, mit welchen die Ware mitbezeichnet sein muß, die Fabriks-, Lager- und Verkaufsräumlichkeiten und eventuelle stattfindende diesbezügliche Veränderungen. — Art. 4. Die von den Präfekten, Unterpräfekten, Syndikus, Handelskammerpräsidenten beauftragten Beamten sind berechtigt, Proben von Sumach zu entnehmen, ohne dieselben zu vergüten, und zwar Proben, welche sich in den Magazinen der Handelsleute befinden, oder ausgestellt, in Verkauf gesetzt, oder zur Ausfuhr bestimmt sind. — Auf die weiteren Bestimmungen sei verwiesen.

Gerbstoffextrakte bespricht ausführlich W. Eitner (Gerber 1906, 1). Der größere Teil der jetzt auf den Markt kommenden Quebrachoextrakte enthält Mangroveextrakt in Anteilen von 20 bis 50 Proz., und zwar sind dies zumeist flüssige Extrakte, wenngleich auch verschnittene feste Quebrachoextrakte vorkommen. Die starke Preissteigerung, welche das Quebrachoholz erfahren hat und die Konkurrenzen, welche die verschnittenen Extrakte den reinen Extrakten durch geringeren Preis zu machen im stande waren, führten zur Verallgemeinerung der Fälschung der Quebrachoextrakte mit Mangrove. Die günstigen Eigenschaften des Eichenholzextraktes sind, daß er satt gerbt, das Leder voll und fester macht und auch für das Gewicht günstig ist; sein Vermögen rasch durchzubeißen und in die Haut einzudringen ist geringer als bei Kastanien- und reinem Quebrachoextrakte. Der Eichenholzextrakt braucht demnach für die volle Ausnutzung seiner günstigen Wirkung eine entprechende Vorgerbung der Hautfasern durch andere Gerbstoffe, welche dies leichter als er vermögen. Diese Ausnutzung wird aber eingeengt oder verhindert, wenn die Wege für sein Eindringen in die Haut durch die Mangrove verlegt werden. Es ist demnach die Mangrove ein Feind des Eichenholzextraktes, indem sie seine Gerbwirkung stark behindert.

Verfahren zur Darstellung von kaltlöslichen Quebrachoextrakten aus schwerlöslichen Extrakten von Lepetit, Dollfus & Gansser (D. R. P. Nr. 167095) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die klarlöslichen, schwach alkalischen Produkte, welche durch Erhitzen von schwerlöslichem, harzigem Quebrachoextrakt und neutralem Natriumsulfit auf 85 bis 90° entstehen, längere Zeit auf diese Temperatur erhitzt und dann ansäuert.

Aufschlagmaschine für Gerbereizwecke mit endloser Förderkette für die Häute von W. J. Frank (D. R. P. Nr. 166167).

Verfahren zum Entkalken und Beizen von Häuten und Fellen, indem die Häute oder Felle mit einem in Wasser oder in einer Salzlösung gelösten Ammoniumsalz behandelt werden, von O. P. Amend (D. R. P. Nr. 170135), ist dadurch gekennzeichnet, daß geeignete Mengen einer verdünnten Säure am zweckmäßigsten nach und nach in geeigneten Zwischenräumen zugesetzt werden, um das frei werdende Ammoniak jeweilig wieder in neutrales Ammoniumsalz zurückzuführen. — Aus dem Kalkäscher werden beispielsweise ein Dutzend Kalbshäute entnommen, welche in ein mit 318 *l* Wasser gefülltes Gefäß mit Schaufelrad gebracht werden. In dem Wasser wird 0,25 k Chlorammonium aufgelöst. Das Rad wird nun in Bewegung gesetzt; nach 10 bis 15 Minuten wird sowohl in den Häuten als auch in der Lösung ein Geruch von Ammoniak bemerkbar. Es wird nun eine genügende Menge Säure zugesetzt, um die Lösung zu neutralisieren, z. B. 0,06 k Salzsäure. In etwa 1/4 Stunde wird sich in den Häuten und in der Lösung wieder freies Ammoniak bemerkbar machen, indem die Säure des Salzes sich mit dem Kalk verbindet, worauf wieder 0,03 bis 0,06 k Salzsäure zugesetzt werden. Wie festgestellt wurde, sind je nach der in den Häuten vorhandenen Kalkmenge 0,06 bis 0,18 k Säure erforderlich. Anstatt Salzsäure können auch andere Säuren benutzt werden. Ebenso kann zur Lösung des Ammoniaksalzes statt Wasser auch eine Salzlösung, z. B. eine Lösung von Chlornatrium oder Chlormagnesium, verwendet werden. Der Billigkeit halber wird Chlornatrium in der Stärke von 10° Bé. benutzt.

Schnellgerbverfahren unter Anwendung pflanzlicher Gerbstoffe in Gegenwart eines oder mehrerer neutraler nicht gerbend wirkender Salze von Bocciardo & Cp. (D. R. P. Nr. 179610) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Hautblößen vor der vegetabilischen Gerbung mit neutralen nicht gerbend wirkenden Salzen und nicht gerbend wirkenden Säuren behandelt und nach beendeter Gerbung dem Leder die Salze und Säuren durch wiederholtes Waschen mit Wasser entzieht. — Zur Ausführung erfolgt die Vorbereitung der Hautblößen nach den üblichen Methoden; dann folgt das Einlegen der Hautblößen in ein Bad, welches ein oder mehrere nicht gerbende neutrale Salze unter Zusatz von Säure gelöst enthält, in welchem Bade sie verbleiben, bis die Lösung die Häute gleichmäßig durchdrungen hat. Statt eines Bades können auch zwei Bäder verwendet werden, von denen das eine eine Säure, das andere neutrale, nicht gerbende Salze gelöst enthält. — Gute Resultate wurden mit folgendem Vorbehandlungsbade erzielt:

Chlornatrium $NaCl$	22,5 Proz.
Natriumsulfat Na_2SO_4	3,0 „
Salzsäure HCl	1,5 „

Die in der angegebenen Weise vorbereiteten Häute werden in drei aufeinander folgende vegetabilischen Gerbstoff enthaltende Bäder gegeben (oder in rotierende Fässer), von denen die beiden ersten Bäder

mit gewissen Mengen von nicht gerbenden neutralen Salzen versetzt sind. Die Zusammensetzung dieser Bäder kann folgende sein:

Erstes Bad:

Gerbstoff	15	Proz.
Chlornatrium	12	„
Natriumsulfat	1,5	„
Salzsäure	0,75	„

Zweites Bad:

Gerbstoff	30	Proz.
Chlornatrium	6	„

Drittes Bad:

Gerbstoff	30	Proz.

Es ist selbstverständlich, daß man bei vorliegendem Verfahren nur solche Salze, Säuren und Gerbstoffe verwenden darf, die sich nicht miteinander zu unlöslichen Verbindungen umsetzen. — Durch die beschriebenen Bäder, deren Salzgehalt allmählich abnimmt, verlieren die Blößen allmählich die in ihnen enthaltenen Salze und gestatten dagegen in entsprechendem Verhältnis die rasche Absorbierung und Fixierung des Gerbstoffs. Auf diese Weise erfüllen die Salze ihre Aufgabe, die Gerbung stufenweise zu ändern und man erhält so in kürzester Zeit ein rationell mit reinem Tannin gegerbtes Produkt. — Die Gegenwart einer genügenden Menge von Salzen oder von Salzen mit Säure in den Gerbbädern ist unerläßlich, damit die Haut in Gegenwart des Gerbstoffs diejenige Beschaffenheit nicht verliere, welche sie bei der Vorbehandlung erlangt hat. Dabei wird der Gerbstoff rasch und gleichmäßig in der ganzen Haut fixiert. — Nach beendeter Gerbung befreit man die Häute bez. das Leder durch Pressen möglichst von der aufgenommenen überschüssigen Flüssigkeit und wäscht sie dann wiederholt mit Wasser, um die in ihnen noch befindlichen Salze und Säuren zu entfernen. Man stellt auf diese Weise ein rein vegetabilisch gegerbtes Leder von vorzüglicher Qualität her. — Das Verfahren nimmt im ganzen, selbst für starke Häute, nur 2 bis 3 Tage in Anspruch.

Gerbmaschine mit einer im Gerbfaß umlaufenden Trommel zur Aufnahme der Häute von C. J. Glasel (D. R. P. Nr. 174 189) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Trommel innerhalb des umlaufenden Gerbfasses kurze, stoßartige Hin- und Herbewegungen erhält, zum Zwecke, die Häute in der das Gerbfaß durchströmenden Gerbbrühe hin und her zu rütteln. Das Gerbfaß wird im Kreislauf von der Gerbbrühe durchströmt und ist ungefähr zu $^2/_3$ der Höhe mit Flüssigkeit gefüllt. Die Häute kommen ins Innere des Gitterkorbes und werden durch die Bewegung desselben in der Gerbbrühe hin und her bewegt, wobei die Spitzen an den Stangen des Korbes die Mitnahme der Häute sichern.

Verfahren, um die Oberfläche von Leder aufzubereiten und für Farbe aufnahmefähig zu machen, von H. Neumann (D. R. P. Nr. 178 016), ist dadurch gekennzeichnet, daß das mit Zinkstaub bestreute oder bestrichene Leder in einer ersten Arbeitsstufe in einem

aus Alkalisulfitlösung bestehenden Bade entfärbt, abgespült, sowie zwecks Entfernung der entstandenen gelblichen Färbung der Einwirkung der Luft oder einer schwachen Säurelösung ausgesetzt und dann ausgewaschen wird, ferner in einer zweiten Arbeitsstufe mit einer heißen konzentrierten Lösung von Alkalisulfit behandelt und dann abgespült wird.

Theorie der Lederbildung. Nach W. Fahrion (Ledermarkt, Coll. 1906, 286) wirken lederbildend in erster Linie nicht die Gerbsäure, sondern deren primäre Oxydationsprodukte, welche peroxydartigen Charakters sind und disponiblen Sauerstoff bei der Gerbung an die Hautfaser abgeben. Durch Erhitzen oder längere Einwirkung von Wasser werden sie zerstört und gehen in Phlobaphene über. Bei der Brühengerbung werden die in den Gerbmaterialen enthaltenen primären Oxydationsprodukte deswegen sehr unvollkommen ausgenutzt, doch kann hier durch Einwirken des Luftsauerstoffs eine Neubildung derselben stattfinden. Umgekehrt kann letztere bei der unter Luftabschluß erfolgenden Grubengerbung nicht vor sich gehen, wohl aber werden die im Gerbmaterial enthaltenen Primäroxyde in diesem Fall voll ausgenutzt. Die Beobachtung von Lumière und Seyewetz, daß eine wässerige Chinonlösung Gelatine auch bei Abwesenheit von Luft unlöslich macht, kann bei dem nahen Zusammenhang von Peroxyden und Chinonen als Stütze der Oxydationstheorie angesehen werden. Gegen dieselbe spricht scheinbar die Tatsache, daß die Sumachgerbsäure keine Neigung zur Autoxydation zeigt und doch ein gutes Gerbmittel ist, dies läßt sich aber durch die Annahme, daß die Sumachgerbsäure in ihrer Gesamtheit schon oxydiert ist, erklären.

Die Gewichtsausbeute einiger Gerbmittel untersuchte V. Bögh (Ledermarkt, Coll. 1906, 126). Darnach geben die gerbenden Bestandteile des Quebrachoholzes die beste Gewichtsausbeute, dann folgen die der Birkenrinde, weiter die der Eichenrinde und zuletzt die der Fichtenrinde. Bei den Kombinationsgerbungen findet sich im großen Ganzen dieselbe Reihenfolge.

Das Verhalten gemauerter Gerbgeschirre untersuchte M. Smaic (Gerber 1906, 91). Darnach wird in Cementgeschirren das Mauerwerk von den Säuren angegriffen und die Säuren bis zu einem gewissen Punkte neutralisiert, wobei eine Kalkverbindung in die Brühe gelangt, welche eine Dunklung der Farbe der Brühe bewirkt, womit auch eine Dunklung bis Fleckigwerden des Leders eintreten kann, wie diese Wirkung von Kalkverbindungen bereits bekannt ist. Bei Gegenwart größerer Gerbstoffmengen, also durch konzentrierte saure Gerbbrühen, wird die Wirkung der Säure auf den Kalk stark herabgedrückt und mit der Zeit sogar eingestellt. Von frischen Cementwänden wird Gerbstoff in beträchtlicher Menge absorbiert, was jedoch nach und nach abnimmt und ganz aufhört. Dies geschieht auch bei Holzgeschirren und wahrscheinlich in bei weitem höheren Grad als bei Cementgeschirren, worauf die bekannte Tatsache beruht, daß überhaupt in neuen Geschirren das

Leder schlechter gerbt, d. h. mehr Gerbmaterial und längere Zeit für die Ausgerbung bedarf, als in alten Geschirren. — In Cementgeschirren geht bei deren Inbetriebsetzung auch ein Teil des Gerbstoffes, der in diese eingefüllten Brühen durch Bildung von Kalkverbindungen verloren, welche Verbindungen auch eine Dunkelung der Farbe und namentlich Fleckung des Leders verursachen können; doch ist diese Wechselwirkung zwischen Kalk und Gerbstoff nicht sehr bedeutend und hört im weiteren Gebrauch der Gruben ganz auf. — Es empfiehlt sich ohne Zweifel die Aufmauerung der Gruben mit reinem hydraulischem Mörtel, ohne Zusatz von gewöhnlichem Kalk oder gar etwa ganz mit gewöhnlichem Kalk; ebenso soll der Verputz nur mit bestem Portlandcement ohne irgend welchen anderen Zusatz (wie etwa Wasserglas) ausgeführt werden. Vor der Ingebrauchstellung der Cementgeschirre wird es sich nach dem Antrocknen empfehlen, dieselben zuerst einige Male mit einem starken Quebrachoextrakt, etwa einem solchem von 15° Bé., anzustreichen und diesen antrocknen zu lassen; dann wird das Geschirr mit ausgebrauchtem Lohmaterial und Wasser gefüllt, etwa 8 bis 10 Tage stehen gelassen. Nach dem Entleeren kann das Geschirr in Gebrauch genommen werden, doch wird man gut daran tun, ein solch neues Geschirr nicht für schwache, sondern für bereits höhere stärkere Farben zu verwenden, wenn dies überhaupt tunlich ist. Bei neuen Cementgeschirren ist auch ein ganzes oder teilweises Leerstehen derselben zu vermeiden; in Ermangelung von Brühen fülle man dieselben lieber mit Wasser als sie leer zu lassen. Bei Geschirren, welche schon einige Zeit im Gebrauch waren, ist diese Vornahme nicht mehr so nötig.

Die Wirkungsweise der Kalkäscher bespricht E. Stiasny (Gerber 1906, 200 u. 289). Er unterscheidet: A. Reine Hydroxylionen-Äscher (dazu gehören die Lösungen von Ätzkali, Ätznatron, Kalk, Baryt und Ammoniak); B. Angeschärfte Äscher; und zwar a) Kalkäscher, die durch geeignete Zusätze eine Vermehrung der Hydroxylionen-Konzentration erfuhren; b) Kalkäscher, die durch Zusatz von Sulfiden (Schwefelnatrium, Schwefelcalcium, roter Arsenik) einen Gehalt an Hydrosulfidionen erhielten. — C. Alte Äscher. — 1. Bei reinen Hydroxylionen-Äschern ist die Wirkung des Äschers sowohl abhängig von der Konzentration der Hydroxylionen als auch von der Art der Metallions. — 2. Je größer die Konzentration der Hydroxylionen, desto größer die Schwellung (Gewichts- und Volumzunahme), desto stärker die Haarlockerung, desto größer der Hautsubstanzverlust. — 3. Für die Basen: Ätzkali, Ätznatron, Baryt, Kalk, Ammoniak gilt die Beobachtung, daß die prallmachende, sowie die schwellende Wirkung in der genannten Reihenfolge abnimmt, daß aber die haarlockernde Wirkung in der genannten Reihenfolge zunimmt. — 4. Dem Äscher werden die Hydroxyl- und die Metallionen nicht in äquivalenten Mengen entzogen (Adsorption der unveränderten Äscherbase durch die Haut), sondern es findet eine vorwiegende Entziehung der Hydroxylionen statt, was an einem Kalk- und einem Baryt-Äscher nachgewiesen wird. — 5. Bei verschiedenen Äschern gleicher

Stärke ist die Aufnahme durch die Haut nicht gleich groß; sie ist am größten bei Kalk- und Barytäschern, am kleinsten bei Ammoniakäschern. — 6. Auch der Hautsubstanzverlust ist außer von der Stärke des Äschers abhängig von der Art desselben. Bei Kalk- und Barytäschern ist der Hautsubstanzverlust wesentlich geringer als bei Ätznatron- und Ammoniakäschern. Daher der große Hautsubstanzverlust bei alten, ammoniakhaltigen Äschern. — 7. Gelatine verhält sich diesbezüglich anders als die Haut. Ammoniaklösungen z. B. zeigen nur ein geringes Lösungsvermögen für Gelatine. — 8. Das Anschärfen von Kalkäschern mit Salzlösungen (Carbonaten, Oxalaten, Sulfaten, Acetaten u. s w.) beruht auf der Bildung unlöslicher (schwerlöslicher) oder undissoziirter (wenig dissoziirter) Kalksalze unter gleichzeitiger Erhöhung der Hydroxylionen-Konzentration. — 9. Ammoniumsalze verhalten sich beim Anschärfen von Kalkäschern anders als Natriumsalze, da infolge der viel geringeren elektrolytischen Dissoziation des Ammoniaks die Reaktion viel weiter gehen kann, ehe das Löslichkeitsprodukt des Kalkes erreicht ist. — 10. Mit Ammonsalzen angeschärfte Kalkäscher zeigen nicht die charakteristischen Symptome der Ammoniakäscher, obwohl in ihnen Ammoniak reichlich vorhanden ist. — 11. Ebenso wird die Wirkung von Ammoniakäschern durch Zusatz von Calciumsalzen (sowie auch von Barium- und Zinksalzen) in Bezug auf Schwellung und Haarlockerung wesentlich gehemmt; dies ist für die Beurteilung alter Äscher von Wichtigkeit. — 12. Hydrosulfidionen allein wirken weder haarlockernd noch schwellend oder prallmachend auf die Haut. — 13. Die Wirkung der mit Schwefelnatrium, Schwefelcalcium und anderen Sulfiden angeschärften Äscher beruht auf dem gleichzeitigen Vorhandensein von Hydrosulfid- und Hydroxylionen. — 14. Für die Äscherwirkung ist das Verhältnis von Hydrosulfidionen zu Hydroxylionen von grosser Wichtigkeit; das günstigste Verhältnis ist 1 : 1; ein Überschuß von Hydroxylionen ist nur von geringem Einfluß, ein Überwiegen von Hydrosulfidionen hingegen setzt die Wirkung außerordentlich herab. — 15. Reine Schwefelnatriumäscher dürfen nicht mit hartem Wasser angestellt werden, da der Bicarbonatgehalt desselben das Verhältnis von Hydrosulfid- zu Hydroxylionen ungünstig beeinflußt. In solchen Fällen ist ein Kalkzusatz nötig. — 16. Die Wirkung des Arsenikäschers ist nur durch das gebildete Calciumhydrosulfid zu erklären; daraus ergibt sich die praktische Konsequenz, mit Schwefelcalcium statt mit Arsenik anzuschärfen. — 17. Die Reaktion von rotem Arsenik auf Kalk hängt von der Wahl der Gewichtsverhältnisse dieser Stoffe ab. Bei Überschuss von Kalk entstehen hauptsächlich Calciumhydrosulfid und Calciumsulfarsenit. Bei Überschuß von rotem Arsenik entsteht kein Calciumhydrosulfid, sondern nur Calciumsulfarsenit bez. Calciumoxysulfarsenit; eine solche Lösung hat keine haarlockernde Wirkung. — 18. Beim Kochen von Kalkwasser mit rotem Arsenik entsteht u. a. metallisches Arsen. — 19. Das beim Anschärfen eines Kalkäschers mit rotem Arsenik entstehende Calciumsulfarsenit geht beim Erhitzen mit Wasser unter Schwefelwasserstoff-Entwickelung in

Calciumoxysulfarsenit über. — 20. Bei der Bildung des Arsenikäschers hat der Luftsauerstoff nachweisbaren Einfluß; doch zeigte ein bei Abschluß von Sauerstoff hergestellter Äscher keine geringere haarlockernde Wirksamkeit. — 21. Für die haarlockernde Wirkung alter Äscher kommt deren Ammoniakgehalt nicht wesentlich in Betracht; dies geht sowohl aus einem diesbezüglichen Äscherversuch, als auch aus dem Verhalten von Ammoniakäschern bei Gegenwart von Kalk und Kalksalzen hervor. Hingegen wird die Wirkung alter Äscher durch Chloroformzusatz stark verzögert, was auf eine nicht rein chemische Wirkung hinweist.

Chromgerberei bespricht sehr ausführlich W. Eitner (Gerber 1906, 241 u. 347). Die angeschärfte Weiche erweist sich bei allen Sorten für Chromleder bestimmter, aufgetrockneter Rohware als sehr günstig, auszunehmen wären bloß Schaffelle und heimische Zickel, für welche eine Weiche in frischem reinen Wasser ausreicht. Angeschärft wird die Weiche mit Schwefelnatrium, dessen Menge nach der Art und Beschaffenheit des zu weichenden Materials bemessen wird. Für Kalbfelle, welche nicht stark vertrocknet sind, genügt eine Anschärfung mit 1,5 k Schwefelnatrium auf 10 hl Weichwasser. Vertrocknete Ware verlangt die doppelte Menge, gewöhnliche Kipssorten und Roßhäute bemißt man mit 0,5 Proz. Schwefelnatrium, stark vertrocknete dagegen mit 1 Proz. — Eine gewöhnliche Haarlockerung ohne Anwendung von alt gewordenem Äscher erreicht man ebenfalls durch das Anschärfen der Äscher, eine genügende Hebung aber bewirkt nur der reine frische Kalkäscher. Man wendet demnach, um zu dem angestrebten Ziele zu gelangen, beide Arten von Äschern nacheinander an, und zwar kommt zuerst die erweichte Rohware in den angeschärften Äscher und nachher in den reinen Kalkäscher. Der angeschärfte Äscher wird aus einem reinen Kalkäscher hergestellt, welcher als solcher bereits bei 3, im Sommer bei 2 Partien Fellen gedient hat. Für die erste Anschärfung werden einem solchen Äscher für je 100 k trockener Rohware gerechnet, zugesetzt: bei Kalbfellen $2^1/_2$ *l* Calcin, bei Kuhhäuten 4 *l*, bei Kipsen und Roßhäuten 6 *l* und bei ostindischen Ziegen ebenfalls 6 *l* Calcin. Bei der zweiten Anschärfung und bei der dritten, wo also der Äscher ein zweites bis ein drittes Mal gebraucht wird, setzt man die Hälfte der oben angegebenen Mengen von Calcin dem Äscher zu. — Nach längstens 5- bis 6tägigem Verweilen der Ware in dem angeschärften Äscher, wobei täglich aufgeschlagen wird, müssen die Haare schon sehr gut lassen, bei Kalbfellen geschieht dies schon nach 3 bis 4 Tagen. Man zieht dieselben nun in den reinen Kalkäscher um. Statt mit Calcin könnte auch mit Arsenik angeschärft werden. Schwefelnatrium eignet sich hier zum Anschärfen nicht gut, da nach derselben die Ware in dem reinen Kalkäscher zu stark aufgeht und dann das Leder zu lose wird und rinnende Narbe zeigt. — Auf das folgende Entkalken u. s. w. sei verwiesen. — Die ursprüngliche Vorschrift für das Zweibadverfahren lautet, daß je 100 k Blöße im ersten Bad, dem Chromatbad, mit einer Lösung von 4 k Bichromat in 1 hl Wasser, welcher Lösung 2 k Salzsäure oder

1,1 k Schwefelsäure zugesetzt wurde, behandelt werden. Das zweite oder Reduktionsbad wird mit 10 k Antichlor in 1 hl Wasser gelöst, angestellt und demselben nach und nach 5 k Salzsäure zugesetzt. Diese Zahlen sind aus der theoretischen Berechnung des sich vollziehenden Prozesses hervorgegangen und haben sich auch bei der praktischen Durchführung als ausreichend erwiesen. Trotzdem wird aber in der Praxis vielfach von diesen Grundverhältnissen abgewichen, da man durch solche Abänderungen entweder bestimmte Zwecke erreichen will oder aber durch veränderte Vorbehandlung der Blöße zu solchen Änderungen gezwungen wurde. Das angegebene Grundverhältnis des Zweibadverfahrens bezieht sich auf die Gerbung von ungepickelter Blöße. Wird aber gepickelte Blöße der Zweibadgerbung zugeführt, so ist vom Pickel her in der Blöße schon eine nicht unbeträchtliche Menge von Säure enthalten und zwar enthält, wenn der Pickel mit 10 Proz. Salz und 1 Proz. Schwefelsäure auf 1 hl Wasser angesetzt wurde, die Blöße 1,2 Proz. Säure. Diese Menge vorhandener Säure übersteigt aber schon um 0,1 Proz., die für die Freimachung der Chromsäure aus dem Chromkali nötige Menge von 1,1 Proz. Wird aber trotzdem, wie dies in der Regel der Fall ist, in das Chromatbad noch Säure zugefügt, so ist diese darin überschüssig vorhanden. Nun wirkt aber das Chromatbad in dem Verhältnis schwächer, als überschüssige Säure in demselben vorhanden ist und fällt auch demgemäß die Gerbwirkung schwächer aus. Man hat daher die unter normalen Verhältnissen genügende Menge von Bichromat um 4 Proz. erhöht und zwar auf 5 bis 6 Proz. Wenn dabei auch die Säurezugabe nach der aufgestellten Relation erhöht wird, so bleibt die Gerbung trotz Erhöhung der Bichromatgabe ebenso ungenügend wie bei 4 Proz. Bichromat, was sich insbesondere im Innern der Blößen durch eine viel magerere Gerbung, als welche in den Außenpartien vorhanden ist, äußert. Man trifft demnach sehr häufig besonders in stärkeren Chromzweibadledern in der Mitte des Schnittes die hellen Streifen, wodurch das Leder spissig erscheint. Wird dagegen bloß die Bichromatgabe erhöht, die der Säure aber nicht, dann erhält man eine bessere und gleichmäßigere Imprägnation der Blöße mit Chromsäure und demzufolge zwar eine bessere Gerbung, aber die Kosten derselben wurden unnötig erhöht, da man mit der normalen Menge von 4 Proz. Bichromat denselben Effekt erzielt hätte, wenn man die Säure fortgelassen hätte. — Das Einbadverfahren wird ausschließlich nur bei der Gerbung von schweren Ledern für Sohlen und Treibriemen, hie und da auch für Schlagriemen und andere technische Leder, dann aber auch dort, wo man sich mit demselben befreundet und dessen Vorzüge richtig aufzufassen verstanden hat, für die Oberledersorten mit bestem Erfolg benutzt. Die erstere Gruppe von Chromledern, von welcher nur Zähigkeit und keine Weichheit, eher eine gewisse Festigkeit und Stand verlangt wird, gerbt man in der Regel in Farben aus, da sie durch die Behandlung im Fasse viel an Stand verlieren würden. Die für obige Zwecke bestimmten Rindshäute werden in angeschärftem Äscher behandelt, nach 6 bis

8 Tagen gehaart, dann geschoren, gewässert, gestrichen und hierauf crouponiert, da in der Regel nur die Croupons chromgegerbt werden. Die Croupons erhalten nur ein saures Bad mit Gravon. Letzteres Bad wird je nach dem Zweck, welchem das Leder dienen soll, in verschiedenen Stärken angesetzt. Steiferes Treibriemen- und Blankleder verlangen ein stärkeres Bad, und zwar ein solches, bei welchem bis 3 k Gravon per 100 k Blöße anzuwenden sind, während für andere Leder 1,5 bis 2 k genügen. In das Gravonbad werden die Crouponblößen eingehängt oder eingelegt, und bleiben darin 12 bis 24 Stunden, je nach Stärke. Die nun folgende Gerbung wird in einem Gang von 4 Farben vorgenommen, welcher wie jene in der Lohgerbung eingerichtet und geführt wird. Nach je zwei Tagen wird in die nächst höhere Farbe umgezogen. Der dritten Farbe des Ganges wird jeweilig $^1/_3$ des zu verwendenden Chromgerbstoffes, der vierten Farbe aber $^2/_3$ davon zugesetzt. Diese Angaben beziehen sich auf das Chrompräparat Cromast aus der Hruschauer Sodafabrik, da sie auf dasselbe gestimmt sind. — Für Oberleder erhalten die Blößen einen „Pickel“, und zwar den Salz-Schwefelsäurepickel, bei welchem aber bei verschiedenem Hautmaterial Unterschiede in dem Verhältnis von Salz zur Schwefelsäure gemacht werden. Für Schaf- und Lammleder, welchem man durch den Pickel keine Weichheit beizubringen braucht, wird das Verhältnis 10 k Salz zu $^1/_2$ k Schwefelsäure gewählt, für Kalbfelle und Zickel 10 k Salz und 1 k Schwefelsäure, endlich für Rinds- und Roßleder, auch Kipse 10 k Salz und $1^1/_2$ k Schwefelsäure; man rechnet ferner für je 100 k Blöße 1 hl Wasser. Der Pickel wird im Faß innerhalb einer Stunde bis $2^1/_2$ Stunden gegeben, je nach Stärke der Blößen. Nach diesem Auspickeln wird dem Faßinhalt die Hälfte von der aus der letzten Gerbung zurückgebliebenen Gerbbrühe zugegeben und damit angegerbt. Nach $^1/_2$- bis 1stündiger Bewegung ist die Brühe an Gerbstoff ausgezehrt, die Blöße dagegen ist ganz egal durchgefärbt. Man bringt nun die zweite Hälfte der gebrauchten Brühe ins Faß, nachdem man zuvor die gleiche Menge erschöpfter Brühe daraus abgelassen hatte. Nach einer Stunde ist wieder die Brühe stark ausgezehrt und die Haut wieder im ganzen Schnitt egal weiter gegerbt. Nun wird der Gerbbrühe $^1/_3$ von dem zu benutzenden Chromgerbstoff zugesetzt, und zwar in diesem Falle Cromul, und eine Stunde lang das Faß in Bewegung gehalten. Bis hierher währt die saure Gerbung, welche durch die Pickelschwefelsäure, die im Faß verblieb, ihren sauren Charakter erhielt. — Um diese magere saure Gerbung in eine sattere zu bringen, wird die Gerbung allmählich in eine basische übergeführt; dies geschieht dadurch, daß man die Gerbbrühe zuerst neutralisiert und dann nach und nach basisch macht. Es wird das zweite Drittel des zu verwendenden Cromuls in das Faß gebracht und dazu $^1/_2$ Proz. (auf Blößengewicht gerechnet) Schlemmkreide gefügt und wieder eine Stunde das Faß laufen gelassen. Die Schlemmkreide neutralisiert die saure Brühe, wodurch nach und nach die satte Gerbung eintritt. Dieselbe wird vollendet, nachdem man das letzte Drittel des

Cromuls und wieder $^1/_2$ Proz. Schlemmkreide ins Faß gebracht hat, welches nun bis zwei Stunden laufen kann. Wenn man die Brühenstärke im Faß kontrolliert, wird man von einem gewissen Zeitpunkt ab merken, daß keine Abnahme derselben mehr eintritt, wonach die Gerbung beendet ist. — Die meisten Chromoberledersorten werden in Schwarz hergestellt, wobei auf ein tiefes Blauschwarz am meisten Wert gelegt wird. Farbenleder, außer etwas in Chevreaux, ist gegenwärtig weniger in Mode. Die Grundbedingung eines schönen Schwarz ist immer ein guter Blauholzfarbstoff. Manche Farbstoffe, wie Methylviolett und auch Wasserblau werden manchmal besonders in einem Bad aufgefärbt, doch ist dies bei sauren Farben nicht nötig, da selbe auch mit der Blauholzfarbe im Verein gut anfallen. Wenn ziemlich helle Rückseiten verlangt werden, muß weniger Blauholz in der Faßfärbung verwendet werden, wo aber dann eine Nachfärbung mit der Bürste auf der Narbe notwendig wird. Für diese Nachfärbung wird die Blauholzfarbe, Wasserblau, Nigrosin W. L., Indulin W. L. u. dgl. zugesetzt, da man damit ein tieferes Schwarz erzielt. Soll dagegen die Rückseite sehr dunkel ausfallen, so setzt man der Farbflotte im Fasse, sobald solche ausgezehrt ist, eine geringe Menge Eisenschwärze zu, welche zunächst die Rückseite abdunkelt. Ganz im Fasse mit Eisen auszuschwärzen ist nicht ratsam, weil man dafür mehr Eisen bedarf, welches im Fasse leicht eine starke Narbe zieht. Die im Fasse gefärbten Leder werden nun auf der Tafel mit der Bürste mit Eisenschwärze (Neuberschwärze) abgedunkelt und dann mit Wasser ausgewaschen. Statt der Eisenschwärze werden auch Anilinfarbstoffe, wie Corvolin, Lederschwarz u. dgl., verwendet, welche man auch im Fasse auffärben kann, wo man dann eine schwarze Rückseite erhält; doch ist dies nicht immer vorteilhaft, besonders, wenn man eine gute Blauholzfarbe und nebstdem Anilinfarbstoffe in der Faßfärbung benutzt hat, und man mit Eisenschwärze bei Ledern, welche auf der Glanzmaschine behandelt werden, doch das schönste Schwarz erhält. Zur Erzielung bunter Farben werden die nach dem Lickern ausgewaschenen Leder im Faß mit einer Flotte behandelt, welche aus Gerbstoffextrakt und einem sauren Farbstoff besteht. Man berechnet die zu verwendenden Mengen von Gerbstoffextrakt wieder nach der Größe des Leders und geht dabei von 20 g (Chevreaux) bis 80 g (große Kalbleder) von R. Catechu, Japonica, Myrobalanenextrakt oder Mimosaextrakt. Die Anilinfarben, welche man noch hierbei verwendet, werden nach Muster kombiniert und kann man mit den Farbstoffen Azogelb, Orange, Säurebraun, Indulin, Citronin, alle möglichen Nuancen in den braunen Farbtönen, in welchen die Chromleder gangbar sind, kombinieren. Die Mengen der Farbstoffe, welche ebenfalls nach Fellgröße bemessen werden, bewegen sich zwischen 2 bis 12 g für das Stück. Die hellen Beigefarben bei Chevreaux werden häufig bloß mit Holzfarben, Fisetholz, Cubagelbholz, Rotholz und Blauholz gefärbt, welche hier besser decken als die Anilinfarben. Für das Ausfärben werden die Gerbstoffextraktlösung und die Farbstofflösungen gemischt

und das Gemisch nach und nach der Farbflotte zugesetzt. Das Auszehren erfolgt ziemlich rasch. — Für manche matte Farbtöne genügt oft diese Anfärbung; sattere, lebhaftere Farben verlangen noch eine weitere Färbung. In diesem Falle wird die ausgefärbte Farbflotte abgelassen, dann frisches warmes Wasser zum Anstellen einer neuen Farbflotte in das Faß gebracht. In der zweiten Flotte werden basische Anilinfarben benutzt, für welche die erste Färbung als Beize dient. Hier verwendbare basische Farbstoffe sind die verschiedenen Patentphosphine der Basler Fabrik, ebenso deren verschiedene Brauns, dann die Rheonine und Vesuvine der Badischen Anilinfarbenfabrik, ebenso wie die anderen braunen und gelben basischen Farbstoffe der übrigen Fabriken. Das Aufsetzen der basischen Farben erfolgt nach Bedarf in größerer oder geringerer Intensität. Nach dem Ausfärben wird das Leder gewaschen und dann am Bock abtropfen gelassen und dann ausgestoßen. (Die Arbeit wird im Gerber, Jahrg. 1907 fortgesetzt.)

Blauholzfarbe auf Leder. C. Feuerlein-Feuerbach gibt im Rundschreiben folgende Vorschriften: Zum Schwarzfärben bereitet man die Blauholzfarblösung durch Auflösen von 4 Teilen Farbstoffpulver oder 20 Teilen Teig in 100 Teilen kochendem Wasser. Bei regelmäßigem Fabrikationsbetrieb kann man sich eine Lösung als Vorrat für mehrere Tage herstellen, von der man nach Bedarf die nötigen Mengen entnimmt, da die Lösung längere Zeit (etwa 8 Tage) gut haltbar ist. Es ist aber nötig, wenn die Lösung erkaltet war, sie vor einer Entnahme nochmals aufzukochen, um etwa ausgefallenen Farbstoff wieder in Lösung zu bringen. Für das Ausfärben wird das neutralisierte, dann gewaschene und gefalzte chromgare Leder in das Färbefass gebracht und dort mit Wasser von 40 bis 50° versehen, welchem man die Farbstofflösung zugesetzt hat. Hierauf wird ausgefärbt, indem man das Faß 20 bis 30 Minuten umlaufen läßt. Nach dieser Zeit ist die Farbflotte klar ausgezogen. Für helle Rückseiten wird weniger von der Lösung zugesetzt als für dunkle. Die Menge richtet sich nach der Tiefe des gewünschten Farbtons der Rückseite. Die Blauholzfarbe gibt für sich der Rückseite einen graublauen Ton; sollte dieser nuanciert werden, so kann es durch Zugabe von Lösungen passender Farbstoffe, wie Nigrosin, Wasserblau oder Methylviolett erreicht werden. — Chromleder mit nicht dunkler Rückseite kann nicht vollständig im Faß ausgefärbt werden, sondern es muß das eigentliche Schwärzen nach der Färbung im Faß erst auf der Tafel durch Bürstenanstrich erfolgen. Der Anstrich wird mit der oben angegebenen nicht weiter verdünnten Lösung in 1 bis 2 Strichen auf der Narbenseite gegeben, worauf das Abdunkeln mit einer 2proz. Lösung von Eisenalaun erfolgt. Chromleder mit dunklerer Rückseite erhält im Faß die volle Ausfärbung und dann auf der Narbenseite einen Überstrich mit der Eisenlösung auf der Tafel. In beiden Fällen wird das Leder nach dem Färben mit Wasser ausgespült. Man erhält sehr schöne Schwarzfärbungen mit $^3/_4$ bis $1^1/_2$ Proz. Blauholzfarbe in Pulver oder 3 bis 6 Proz. Blauholzfarbe in Teig vom Falzgewicht der Ware. — Die

sonst als schwierig betrachtete Aufgabe, Glacéleder schön schwarz mit reiner Fleischseite, milder Narbe und gutem Zug zu färben, wird mit der Blauholzfarbe auf nachfolgende Weise sehr einfach gelöst. Die brochierten Felle werden mit einer Lösung von

2 Teilen gelbem chromsauren Kali und
2 „ kohlensaurem Ammoniak in
100 „ Wasser

grundiert, dann erfolgt der Farbanstrich mit einer Lösung von 4 Teilen Blauholzfarbe i. P. in 100 Teilen Wasser.

Die Herstellung von Leder für Kleiderzwecke (z. B. Automobil) beschreibt W. Eitner (Gerber 1906, 123), — ferner das Dickermachen von Sohlleder (das. S. 63) und das Bleichen von Sohlleder (das. S. 49). — Derselbe (das. S. 77) beschreibt die Herstellung von Boxcalf-Imitationen und (das. S. 78) Kalkflecke auf lohgarem Farbenleder.

Die Reinigung der Gerbereiabwässer nach dem biologischen Verfahren ist nach W. Eitner (Gerber 1906, 199) bei sachgemäßer Ausführung beachtenswert.

Herstellung von künstlichem Leder. H. Sichling (Chemzg. 1906, 484) bespricht kurz die verschiedenen Vorschläge.

Zur Bestimmung der Gerbsäure in Gerbstoffen schlagen W. Vaubel und O. Scheuer (Z. angew. 1906, 2130) die Messung der Sauerstoffaufnahme vor.

Untersuchung von Gerbmitteln. Nach H. R. Procter (Ledermarkt, Coll. 1906, 173) sind bei der Filtration mit den Berkefeldfilterkerzen oft klare Filtrate, besonders bei gewissen Quebrachoextrakten, nicht zu erhalten. Die durch die Kerzen filtrierten Lösungen gaben gegen die mit Kaolin behandelten und durch Papier 605 Schleicher & Schüll filtrierten Flüssigkeiten Unterschiede bis zu 10 Proz. im Unlöslichen. Das sogen. Unlösliche bei der Gerbung wird zum größten Teil ausgenutzt, und es wäre deswegen richtiger, die gesamten, bei 100° löslichen Substanzen abzüglich der Nichtgerbstoffe als gerbende Substanz zu bezeichnen und, wenn die Menge der bei 100° löslichen und bei 15° unlöslichen Substanzen, die schwer löslichen Gerbstoffe, bestimmt werden soll, diese durch Filtration durch Papier nach den früheren Regeln zu ermitteln. Hierdurch würden die gesamten lederbildenden Eigenschaften eines Extraktes besser zum Ausdruck kommen als seither. Ferner bedarf die Entgerbung der Lösungen und die Bestimmung des Nichtgerbstoffs der Verbesserung. So lange noch keine strengen chemischen Methoden an die Stelle der Verwendung von Hautpulver und ähnlichen empirischen Absorptionsmitteln gesetzt werden können, scheint das chromierte Hautpulver das geeignetste Entgerbungsmittel zu sein.

Zur Gerbstoffbestimmung mit chromiertem Hautpulver wird nach F. Kopecky (Ledermarkt, Coll. 1906, 97 u. 125) die Haut mit basischem Chromalaun leicht chromiert, dann neutralisiert, ausgewaschen, in Pulver umgewandelt und dieses von Löslichem befreit;

zur Entgerbung nach der Macerationsmethode wird das Chromhautpulver zunächst mit 60° heißem Wasser übergossen und 1 Std. stehen gelassen, ausgequetscht und nun entweder in Wasser mit einer bekannten Menge Ameisen- oder Essigsäure 1 Std. behandelt oder direkt zur Gerbstofflösung gegeben, welcher dann auf 150 cc 10 cc verdünnte Essigsäure (enthaltend 0,75 g Essigsäure) oder auf 1 *l* 5 g Essigsäure vor dem Auffüllen zugegeben worden sind. — Paessler (Z. angew. 1906, 938) bezweifelt, daß dieses Verfahren Vorzüge hat.

Gerbstoffbestimmung. Nach Becker (Z. angew. 1906, 937) werden mit gewachsener Tonerde zum großen Teile wesentlich niedrigere Nichtgerbstoffgehalte erhalten als mit den besten einwandfreien Hautpulversorten, was wohl auf eine Adsorption von Nichtgerbstoffen zurückzuführen ist, ferner sind bei den von verschiedenen Analytikern erhaltenen Ergebnissen im Durchschnitte größere Abweichungen als bei einem guten, besonders bei dem schwach chromierten Hautpulver erhalten worden. Es ist zweckmäßig, dieses letztere Hautpulver allgemein zu verwenden.

Zur Gerbmitteluntersuchung hat H. Wislicenus (Ledermarkt, Coll. 1906, 316) sein Verfahren mit gewachsener Tonerde verbessert. — J. Paessler (das. S. 289) empfiehlt sein Verfahren mit leicht chromiertem Hautpulver.

Die Bestimmung des Ammoniaks in gebrauchten Äscherbrühen beschreibt H. R. Procter (J. Chemical 1906, 254).

Für die Untersuchung von Dégras werden Vorschläge gemacht (Ledermarkt, Coll. 1906, 304).

Leim. Verfahren zur Gewinnung von Leim aus Knochen durch Kochen von Knochen bei Gegenwart eines Bleichmittels von H. Hilbert und Bayerische A.-G. für chemische und landwirtschaftliche Fabrikate (D. R. P. Nr. 167 276) ist dadurch gekennzeichnet, daß man schweflige Säure (oder ein anderes geeignetes Bleichmittel, z. B. Bisulfite oder sonstige schweflige und hydroschwefligsaure Verbindungen, Wasserstoff in statu nascendi, Wasserstoffsuperoxyd) zu dem in Mehlform gebrachten Knochengute dem Verbrauche entsprechend allmählich unter Umrühren einleitet bez. zufügt, während sich dasselbe im Zustande des Entleimens durch Kochen bei gewöhnlichem oder erhöhtem Drucke befindet, wodurch man eine fast absolut farblose Leim- bez. Gelatinebrühe erhält.

Vorrichtung zur Gewinnung von Leim und Gelatine aus Knochenmehl mit einer Trommel, deren hohle Welle als Dampfzuführungsrohr ausgebildet ist, derselben (D.R.P.Nr. 168 304), ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der Trommelwandung einen Siebboden enthält, welchen das Knochenmehl nach Beendigung der einzelnen Prozesse als Filtermasse so bedecken kann, daß die Wasch- bez. Leimflüssigkeit mittels eines in die Trommel eingeführten Druckmittels (Druckluft o. dgl.) durch das Knochenmehl hindurchgedrückt werden kann.

Verfahren zur Vorbereitung der Knochen für die Leimgewinnung derselben (D. R. P. Nr. 169 997) ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Knochengut in Mehlform vor der Leimextraktion mit Wasser auslaugt, zu dem Zwecke, die in den Knochen enthaltenen Fäulnisprodukte sowie sonstige stickstoffhaltige oder stickstofffreie Säuren, Basen oder Salze organischer oder anorganischer Natur zu entfernen.

Verfahren zur Herstellung von Leim und Gelatine aus Knochengut unter Verwendung von Bleichmitteln derselben (D. R. P. Nr. 172 169) ist dadurch gekennzeichnet, daß das Knochengut zunächst gepulvert und in diesem Zustande kurze Zeit unter Umrühren mit scharfen Bleichmitteln, wie schweflige Säure, Chlorkalk, Wasserstoffsuperoxyd o. dgl., behandelt wird, worauf die Extraktion oder Maceration in üblicher Weise erfolgen kann.

Verfahren zur Reinigung von Leim von W. S. Sadikoff (D. R. P. Nr. 166 904) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Leim in gesättigter Neutralsalzlösung gelöst und daraus mit Säure gefällt wird, worauf die Fällung gewaschen, in saure alkoholische Lösung gebracht und daraus durch Neutralisation niedergeschlagen und gewaschen wird.

Verfahren zur Gewinnung von Leim von Sadikoff (D. R. P. Nr. 168 872) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Umwandlung der leimgebenden Substanzen in Leim durch Kochen mittels verdünnter Monochloressigsäure oder Monobromessigsäure ausgeführt wird.

Verfahren zur Herstellung von Papierleim (Gerbleim) von A. Mitscherlich (D. R. P. Nr. 169 408) ist dadurch gekennzeichnet, daß Sulfitablauge, die zur Unschädlichmachung des Kalkes Glaubersalz enthält, vermengt wird mit einer Lösung von Harz und Horn, welche durch Lösung von Horn in mit überschüssiger Soda gewonnenem Harzleim unter 100° hergestellt wird.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 169 409) wird den Lösungen der Ausgangsmaterialien, namentlich dem Harzleim, der Sulfitablauge und dem Gerbleim, Zink am besten in Form von feinem Zinkmetallpulver zugesetzt, zum Zwecke, eine hellere Färbung zu erzielen bez. die helle Färbung zu erhalten.

Verfahren zur Maceration der Knochen und anderen leimgebenden Substanzen für die Leimfabrikation von O. Schneider (D. R. P. Nr. 167 299) besteht darin, daß die zerkleinerten Knochen und anderen Rohmaterialien mit Lösungen Sauerstoff abgebender Salze, hauptsächlich mit übermangansauren Salzen, Bariumsuperoxyd, Natriumsuperoxyd oder deren Hydraten, ferner mit Sauerstoff in Gasform, wässeriger Lösung, nach vorhergehender oder bei nachfolgender Behandlung mit schwefliger Säure in irgend einer Form, ohne oder mit Hochdruck bez. Luftleere, behandelt werden und der löslich gemachte phosphorsaure Kalk mit Säure extrahiert wird.

Leimschneidemaschine mit selbsttätig weitergeschaltetem Trockennetz von A. Wolff (D. R. P. Nr. 167 037).

Die Behandlung von mit flüchtigen Lösungsmitteln entfetteten leimgebenden Stoffen mit kaltem Wasser ohne Anwendung von Zentrifugen behufs gleichzeitiger Entfernung der Fettextraktionsmittel und des Blutes oder anderer anhaftender Verunreinigungen nach E. Bergmann (D. R. P. Nr. 165 235).

Verfahren zur Herstellung einer Leimformmasse aus mit Salicylsäure versetztem Glycerinleim von C. Schirm (D. R. P. Nr. 175 352) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Glycerinleimlösung in der Wärme mit einer Lösung von Guttapercha oder Kautschuk in Leinöl verrührt.

Verfahren zur Herstellung eines leimartigen Stoffes durch Eindampfen von Sulfitcellulose-Ablaugen von M. Elb (D. R. P. Nr. 166 947) ist dadurch gekennzeichnet, daß den Laugen vor dem Eindampfen Aldehyde zugesetzt werden.

Verfahren zur Herstellung von künstlichen Perlen o. dgl. aus Gelatine von P. Perdrizet (D. R. P. Nr. 164 894) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Perlenkörper aus Gelatine, die in möglichst wenig Wasser gelöst ist, gegebenenfalls mit einer Einlage aus Watte o. dgl. geformt wird, so daß beim Trocknen ein Zusammenziehen des Perlkörpers erfolgt, und unmittelbar unregelmäßige Formen erhalten werden, wie solche gewöhnlich die echten Perlen darbieten.

Verfahren zur Herstellung eines Klebstoffs aus Kleber von E. Donath (D. R. P. Nr. 172 610) ist dadurch gekennzeichnet, daß man getrockneten, gepulverten Kleber in der Kälte mit gasförmiger schwefliger Säure behandelt.

Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Casein oder eiweißhaltigen Stoffen von L. Collardon (D. R. P. Nr. 174 877) ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Casein mit Cellulosexanthogenat oder Hydrothiocellulose vermischt und die Cellulose aus der Celluloseverbindung freimacht, wobei auch ein Härten des Caseins in an sich bekannter Weise vorgenommen werden kann.

Kocher zur Herstellung von Harzleim von C. Mayr (D. R. P. Nr. 176 065) ist durch eine Scheidewand in zwei Teile geteilt.

Gelatiniertemperaturen und Dichten verschiedener Leimlösungen bestimmte K. Winkelblech (Z. angew. 1906, 1260).

Holzkonservierung.

Vorrichtung zum Imprägnieren und Färben von Holz von G. Kron (D. R. P. Nr. 169 182) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Abdichtung des ganz oder teilweise in den Imprägnier- oder Farbbehälter eingeführten Holzstammes durch einen innerhalb einer festen Kappe o. dgl. um den Holzstamm gegossenen Ring aus Blei oder einem anderen geeigneten derartigen Material erfolgt.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 169 343 u. 172 965) ist der zur Abdichtung bestimmte Metallring in einer besonderen Form um den

Stamm gegossen und die Abdichtung nur durch Anpressung des so vorbereiteten Holzstammes gegen den Imprägnierbehälter erfolgt mit oder ohne Zwischenschaltung eines weiteren Abdichtungsmittels.

Verfahren zum Imprägnieren von Holz und anderen Faserstoffen mit Lösungen von schwefelsaurer Tonerde, Adlervitriol und Kainit von H. Wolman (D. R. P. Nr. 168 689) ist dadurch gekennzeichnet, daß die zu imprägnierenden Stoffe in der genannten Lösung einer Temperatur von 100 bis 150° und einem hydraulischen Druck von $2^1/_2$ bis 3 Atm. ausgesetzt werden.

Verfahren zur gleichmäßigen Imprägnierung von Holz mit einer beschränkten Menge Teeröl von O. Heise (D. R. P. Nr. 174 678) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die gewünschte Menge Teeröl in an sich bekannter Weise durch Druck in das Holz einführt und das Holz hierauf mit gespanntem Dampf behandelt.

Vorrichtung zum Sättigen von Bauholz mit Fäulnis hindernden Flüssigkeiten u. dgl. mittels Eintauchens des Holzstapels in die Tränkungsflüssigkeit von H. Altena (D. R. P. Nr. 175 691) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Holzladung auf einen nach Art einer Taucherglocke in dem mit der Flüssigkeit gefüllten Troge schwimmenden Senkkasten, der in an sich bekannter Weise durch Einlassen von Preßluft gehoben bez. durch Auslassen gesenkt wird, aufgelegt ist.

Verfahren zum Imprägnieren oder Färben von Holz mittels eines das Holzende umschließenden Imprägnierbehälters von R. Loeb (D. R. P. Nr. 175 881) ist dadurch gekennzeichnet, daß der Imprägnierbehälter, zweckmäßig nach Aufbringen eines später zu beseitigenden geeigneten Füllmittels, auf die Hirnfläche des Holzes, durch Umhämmern oder Umgießen mit einem leicht form- oder schmelzbaren Metall, z. B. Blei, gebildet wird.

Verfahren zur Konservierung von Holz von W. Hoettger (D. R. P. Nr. 176 057) ist dadurch gekennzeichnet, daß das Holz mit heiß gesättigten Lösungen von Kieselfluornatrium getränkt wird.

Verfahren, um hellem Holze unbeschadet seiner sonstigen Eigenschaften einen dunklen Farbenton zu geben, von E. Bartels (D. R. P. Nr. 170 565), ist dadurch gekennzeichnet, daß das Holz in frischem oder getrocknetem Zustande in flüssigen, hochsiedenden Kohlenwasserstoffen, mineralischen, vegetabilischen oder animalischen Ölen oder deren Mischungen über die zur Entsäftung erforderliche Temperatur hinaus so hoch und so lange erhitzt wird, bis der gewünschte Farbenton erreicht ist, worauf die Erhitzungsflüssigkeit abgelassen und das Holz in dem Behälter erkalten gelassen wird.

Vorrichtung zum Imprägnieren oder Färben von Langhölzern mittels einer das Holzende umschließenden, aus zwei Teilen bestehenden Kappe, von F. Spielmann (D. R. P. Nr. 176 527), ist dadurch gekennzeichnet, daß der untere Teil der Kappe kegelstutzförmig gestaltet und mit einer in den seitlichen Hohlraum zwischen Stamm und Kappe eingegossenen flüssigen oder plastischen, später er-

härtenden Masse ausgefüllt ist, zum Zwecke, den Flüssigkeitsdruck zum Abdichten der Kappe auszunutzen und damit eine besondere Sicherung entbehrlich zu machen.

Verfahren zum Wetterbeständig- und Unentzündlichmachen von Hölzern mittels kieselsäurehaltiger Stoffe, welche die Feuchtigkeit aufsaugen, gegebenenfalls unter Zusatz von färbenden Stoffen, von H. Salomon (D. R. P. Nr. 171 319), ist dadurch gekennzeichnet, daß die in den genannten Stoffen eingebetteten Hölzer in einem geschlossenen, mit Luftventil oder Absaugevorrichtung versehenen Behälter getrocknet und unmittelbar darauf unter Luftabschluß im gleichen Behälter mit einer darin allmählich bis zum Sieden erhitzten kieselsäurehaltigen Natronlauge imprägniert werden, welche letztere beim Zusammentreffen mit obigen Stoffen sich damit vermischt und sie hierbei teilweise auflöst und mitführt.

Verfahren, die Poren des Holzes beim Grundpolieren mit einem durchsichtigen, den Ölausschlag verhindernden Stoff zu füllen, von P. Horn (D. R. P. Nr. 176 040), ist dadurch gekennzeichnet, daß auf die zu polierende Holzfläche staubfein gemahlener, gereinigter Schellack aufgebracht und durch Polieren mit einer spirituösen Celluloidlösung in den Poren des Holzes aufgelöst und befestigt wird.

Verfahren zur Herstellung eines emailartigen, polierten Überzuges auf Holzflächen von H. Bindewald (D. R. P. Nr. 170 059) ist dadurch gekennzeichnet, daß auf die Holzflächen ein Anstrich von Leim, Körperfarbe und Kollodium aufgetragen und nach dem Trocknen mit Wachs poliert wird.

Holzverderbnis. Nach J. Schorstein (Baumat. 1906, 72) zerfielen verpilzte Hölzer schon durch die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure in ihre einzelnen Tracheiden. Die Haftfestigkeit des Bindekittes ist somit durch die Pilzenzyme wesentlich verringert worden.

Die Imprägnierung der Grubenhölzer soll nach F. Seidenschnur (Glf. 1906, 560) das Holz vollständig steril machen, die Sterilität auch während der ganzen Gebrauchsdauer erhalten, die Imprägnierstoffe dürfen aber die Holzfaser nicht angreifen. Diesen Forderungen entspricht nur ein Verfahren, nämlich Entlüftung in geschlossenen Kesseln und nachfolgende Einführung des Imprägnierstoffs unter Druck. Auch durch stundenlanges Einlegen wird nicht erreicht, daß das Holz sich in allen durchtränkbaren Teilen vollsaugt, weil die Zellen mit Luft erfüllt sind. Als Imprägnierstoffe verwendet man Steinkohlenteeröle und Metallsalzlösungen. Für Grubenholz ist Teeröl zu teuer nnd solche Hölzer erhöhen die Brandgefahr.

Verschiedenes.

Der Wert der Ein- und Ausfuhr Deutschlands betrug in 1000 Mk.:

im Jahre 1906	8 339 251	6 243 735
„ „ 1905	7 436 263	5 841 817
„ „ 1904	6 854 465	5 315 611

Der Außenhandel von Deutsch-Ostafrika betrug (nach d. Beil. z. D. Kol.-Bl. 1906 Nr. 24) in 1000 Mk.:

	Einfuhr		Ausfuhr	
	Ges.	Deutschl. Anteil	Ges.	Deutschl. Anteil
1905	17 655	7801	9950	4232
1904	14 339	5281	8951	3529
1903	11 188	2969	7054	2674
1902	8 858	2065	5283	1521
1901	9 511	2195	4623	1131
1900	12 031	4115	4294	999

Baumwolle in den deutschen Kolonien. Nach Mitteilung des Kolonial-Wirtschaftlichen Komitees, wirtschaftlichen Ausschusses der Deutschen Kolonialgesellschaft kann die Baumwollernte der deutschen Schutzgebiete auf etwa 1 000 000 Pfund, mit einem Werte von 600 000 Mk., angenommen werden. Dabei hat man durch fortgesetzte Verbesserung der Qualitäten erreicht, daß westafrikanische Baumwolle einen Durchschnittspreis von 57 Pfg., ostafrikanische einen Satz von 80 Pfg. und Baumwolle aus dem Viktoriasee-Gebiet sogar von 1,02 Mk. für das Pfund erzielt hat. (D. Kolonialztg. 1907, 95.)

In Togo ist das Ernteergebnis gegen das Vorjahr um 60 Proz. gestiegen. Von einer durch die neueröffnete Inland-Eisenbahn herbeigeführten Erschließung der Bezirke Atakpame und Sokode erwartet man eine weitere Zunahme. Auf der Ausstellung in Palime (27. bis 31. Januar 1907) hatten 426 eingeborene Togo-Neger selbstgezogene Baumwolle ausgestellt. Die Baumwolle würde noch mehr an Verbreitung gewinnen, wenn bessere Transportwege geschaffen würden. Die deutsche Togogesellschaft hat bei Njambo Baumwollpflanzungen. (D. Kolonialztg. 1907, 86.)

In Kamerun kann nur das Hinterland in Frage kommen. Mehr noch als in Togo ist hier die Baumwollfrage eine Transportfrage, und die schon heute dort bestehende Eingeborenen-Baumwollkultur, die bisher nur eigenem Bedarf dient, würde sicher die Unterlage für eine vermehrte Inangriffnahme dieser Pflanzungen bilden, zumal das in so primitiver Weise gewonnene Produkt verhältnismäßig hoch bewertet wird. In der Gegend von Garua am Benue wird eine neue Baumwollpflanzung von einigen tausend Hektaren vorbereitet.

Trotzdem im Süden von Ostafrika der Aufstand den Baumwollbau lähmte und schädigte, ist das Gesamtergebnis befriedigend. Das Ergebnis ist von hervorragender Güte und erzielt Preise von 85 bis 95 Pfg. für das Pfund. Das

K.-W. Komitee hat bei Saadani 2000 ha Baumwollland zu einer Versuchspflanzung erworben. (Vgl. Tropenpfl. 1907, 228.)

Besonders viel erhofft man von der Gegend des Viktoriasee-Gebietes; die dortigen Tonböden erinnern an den Boden im Nildelta. Hier können gewaltige Flächen für Baumwolle nutzbar gemacht werden, nach Booth $^1/_4$ Millionen ha. — Am Viktoriasee hat die Leipziger Baumwollspinnerei A.-G., Leipzig-Lindenau, 80 000 ha zum Baumwollanbau erworben. Die Firma Heinrich Otto, Reichenbach i. W., hat im Bezirke Kilwa zunächst 4000 ha erstanden, um unter Mitwirkung Textilindustrieller diese Kultur zu pflegen. Die Deutsch-Ostafrikanische Eisenbahn-Gesellschaft hat im Gebiete der Daressalam-Morogoro-Bahn schon einen Anfang gemacht. Eine andere Gesellschaft (mit v. Rode als Direktor) legt eine Baumwollplantage im Bezirk Kilwa an.

Nach einem Reisebericht von R. Schott (Hannov. Cour. 10. März 1907) fangen die ägyptischen Baumwollenbauer mehr und mehr an, Zweigpflanzungen in unserer ostafrikanischen Kolonie anzulegen, wo weite Gebiete eine Baumwolle zu erzeugen im stande sind, die der ägyptischen, der besten auf dem Weltmarkt, an Güte nicht nachsteht.

Der kürzlich erschienene Wirtschafts-Atlas unserer Kolonien von Sprigade und Moisel gibt eine schöne Übersicht über die sehr große Verbreitung der Anpflanzungen von Baumwolle und Kautschuk in den deutschen Kolonien.

Die deutsche Reichsregierung unterstützt die deutschen Baumwollbau-Bestrebungen, und die Kolonialabteilung des Auswärtigen Amtes hat in dem Etat der Schutzgebiete für 1905 zur Förderung des Baumwollbaues 105 000 Mk. eingestellt. — Die Bremer Baumwollbörse bewilligte für 1907/08 und 1909 je 10 000 Mk. für das kolonialwirtschaftliche Komitee zu Berlin zur Förderung der Baumwollkulturen in den deutschen Kolonien. (Vgl. Tropenpfl. 1907, 236.)

Der Staatssekretär des Innern, Graf Posadowsky-Wehner, hat an den deutschen Handelstag ein Schreiben gerichtet, in dem es heißt: Die Erschließung neuer Gebiete für den Baumwollanbau, insbesondere die Förderung dieser Kultur in den Kolonien, ist nicht nur für die Baumwollindustrie von Bedeutung, sondern auch geeignet, der deutschen Maschinenindustrie und allen am Ausbau der Verkehrswege in den Kolonien interessierten Industriezweigen neue Gebiete der Tätigkeit zu eröffnen und den Handel und Verkehr mit den Kolonien im allgemeinen zu heben. Vor allen Dingen aber würde die Möglichkeit, unseren Bedarf an Baumwolle zum Teil aus den Kolonien und anderen neuen Baumwollgebieten zu decken, eine erhebliche Kräftigung unserer gesamten handelspolitischen Lage zur Folge haben. (Vgl. Tropenpfl. 1907, 218.)

Statistik des Kautschuks bespricht O. Warburg (Tropenpfl. 1907, 64). Nach dem Gummikalender betrug die Gesammternte an Rohkautschuk i. J. 1900/01 rd. 54 000 t, i. J. 1905/06 68 000 t. Von der letzteren Ernte lieferte Amerika 42 800 t — davon Brasilien allein 41 000 t —, Afrika 23 400 t, Asien und Polynesien 1800 t. Für die Kautschukgewinnung ist die Plantagenkultur ausschlaggebend, wegen der besseren Arbeitskräfte wird daher demnächst Asien für die Kautschukproduktion am wichtigsten werden, dann wird Afrika folgen und somit Amerika übertreffen. Nach Warburg sollte es, unter richtiger Verteilung der Pflanzungen auf unsern Schutzgebieten nicht allzu schwer sein, die 13 500 t Rohkautschuk, deren Deutschland bedarf, auch zu schaffen. Dazu ist nur nötig eine Fläche von 54 000 ha mit Kautschukbäumen zu bepflanzen.

Neue Bücher[1].

Baumert: Lehrbuch der gerichtlichen Chemie. 2. Bd. Von A. Dennstedt und F. Voigtländer. Der Nachweis von Schriftenfälschungen, Blut, Sperma u. s. w. unter besonderer Berücksichtigung der Photographie. (Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn.) Pr. 9 Mk.

W. Bertelsmann: Die Technologie der Cyanverbindungen. (München, R. Oldenbourg.) Pr. 10 Mk.

Auf 305 Seiten wird eingehend die Chemie der Cyanverbindungen und die Analyse derselben besprochen, dann die Fabrikation der Cyanverbindungen und die Verwendung derselben. Schließlich werden die Produktions-, Verbrauchs- und Preisverhältnisse der Cyanverbindungen behandelt. Die Schrift sei der Beachtung bestens empfohlen.

A. Cluss: Die Alkoholfrage vom physiologischen, sozialen und wirtschaftlichen Standpunkte. (Berlin, P. Parey.) Pr. 2,5 Mk.

F. W. Dafert und K. Kornauth: Bericht über die Tätigkeit der k. k. landw.-chemischen Versuchsstation in Wien.

Enthält besonders beachtenswerte Kulturversuche.

L. David: Ratgeber für Anfänger im Photographieren und für Fortgeschrittene. (Halle, W. Knapp.) Pr. 1,5 Mk.

C. Deite: Handbuch der Seifenfabrikation. (Berlin, J. Springer.)

K. Dieterich: Helfenberger Annalen 1905. (Berlin, J. Springer.)

Auch der vorliegende Jahrgang dieser bekannten Annalen enthält zahlreiche Analysen von Arzneimitteln u. dgl.

B. Donath: Die Grundlagen der Farbenphotographie. (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn.) Pr. 5 Mk.

Das Buch bildet das 14. Heft von: Die Wissenschaft, Sammlung naturwissenschaftlicher und mathematischer Monographien. Die Darstellung ist, soweit als möglich, mit elementaren Mitteln durchgeführt, und von der Ausübung der Verfahren wurde so viel gebracht, als zu genügen schien, um den Leser den Weg von der Theorie zur Praxis finden zu lassen. Schließlich soll das Werkchen

---

1) Der leichteren Übersicht wegen werden alle Bücher, welche dem Verf. des Jahresberichtes nicht eingeschickt wurden und die, welche nicht empfehlenswert sind, lediglich mit Titel angeführt. F. Fischer.

allen ernsten Freunden der Farbenphotographie die Möglichkeit bieten, den wissenschaftlichen Grundlagen der von ihnen bevorzugten Verfahren näher zu treten. Dieser Zweck wird vollständig erfüllt, so daß die Schrift allen Freunden der Photographie empfohlen werden kann.

J. M. Eder: Geschichte der Photographie (Bd. I, Teil I des Ausführl. Handbuches der Photographie). 3. Aufl. (Halle a. S., W. Knapp.) Pr. 12 Mk.

J. M. Eder: Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik für das Jahr 1905. (Halle a. S., W. Knapp.)

F. Erban: Theorie und Praxis der Garnfärberei mit den Azoentwicklern. (Berlin, J. Springer.) Pr. 12 Mk.

E. St. Faust: Die tierischen Gifte. Heft 9 der Sammlung naturwissenschaftlicher und mathematischer Monographien: „Die Wissenschaft". (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn.) Pr. 6 Mk.

F. Fischer: Jahresbericht über die Leistungen der Chemischen Technologie, mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie und Gewerbestatistik für das Jahr 1906. 1. Abteilung: Unorganischer Teil. (Leipzig, Otto Wigand.)

Die Chemikerztg. schreibt (1907, 316) darüber: „Man muß wiederum die große Pünktlichkeit bewundern, mit der der erste Teil des umfassenden Werkes auch in diesem Jahre erschienen ist. Stichproben ergeben überall die Zuverlässigkeit und Vollständigkeit des Buches, das an Umfang wie an Schwierigkeit der Redaktion von Jahr zu Jahr anwächst."

Die Zeitschr. f. allgem. Warenkunde (1907, 59): „Wie seine zahlreichen Vorgänger, bildet auch dieser jüngste Band (1906 Bd. 1) der rühmlichst bekannten und entsprechend geschätzten Jahresberichte eine wahre Fundgrube technologischen Wissens. . . . Daß die so gewonnene Fülle an Stoff nur mit Hilfe einer äußerst geschickten Gruppierung zu einem übersichtlichen Gesamtbilde zu gestalten war, ist selbstverständlich, aber auch in dieser Beziehung verdient der Autor volles uneingeschränktes Lob. So bildet, Dank der Arbeitskraft und des Gestaltungsvermögens des Herausgebers, auch dieser Band ein schönes Denkmal deutschen Fleißes und ebenso zielbewußter, wie gründlicher Wissenschaftlichkeit."

F. Fischer: Die wirtschaftliche Bedeutung Deutschlands und seiner Kolonien. (Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft.) Pr. 2 Mk.

Berichtigungen. Zu S. 11 Note 1: Dieselbe ist beim Abschreibenlassen verstümmelt; es muß heißen: Jacob Leupold, Planizia Misnico. — Das 1724 in Leipzig erschienene Buch (seit 20 Jahren in meinem Besitz) ist übrigens deutsch.

Zu Note 3 S. 3: Zur Geschichte der Sprengstoffe; vgl.: J. H. M. Poppe: Geschichte der Künste und Wissenschaften. 2. Bd. (Göttingen 1810) S. 557; — J. Beckmann: Beyträge zur Geschichte der Erfindungen. 5. Bd. (Leipzig 1805) S. 511; — J. Upmann: Das Schießpulver, dessen Geschichte, Fabrikation und Proben (Braunschweig 1874) S. 2; — S. J. v. Romocki: Geschichte der Sprengstoffchemie, der Sprengtechnik und des Torpedowesens (Berlin 1895); — O. Guttmann: Die Industrie der Explosivstoffe (Braunschweig 1895) S. 1; — E. O. v. Lippmann: Abhandlungen und Vorträge zur Geschichte der Naturwissenschaften (Leipzig 1906) S. 125. (In meiner Bibliothek.)

R. Liefmann in „Kritische Blätter f. d. ges. Sozialwissenschaften" Bd. 3 schreibt: „Der bekannte Göttinger Technologe unternimmt es in dieser kleinen Schrift, die wirtschaftliche Bedeutung Deutschlands und seiner Kolonien statistisch zu erfassen. . . . Die Schrift ist fast ausschließlich Zusammenstellung von Zahlenmaterial, auf ökonomische Probleme wird nirgends eingegangen. Aber diese kurze Zusammenstellung eines weit zerstreuten und oft schwer zugänglichen statistischen Materials ist sehr dankenswert."

K. Bücher (Zft. f. d. gesamte Staatswissenschaft 1907, 157) schimpft gewaltig auf die kleine Schrift, kennt aber offenbar die technologische Literatur gar nicht, denn er schreibt: „Da unser Verfasser an derselben Universität, an welcher einst Brukmann und Poppe diese Disziplin begründeten, die Technologie vertritt, so müßte er sie wohl kennen." — Er weiß also nicht, daß der Begründer der Technologie J. Beckmann[1]) war; Poppe las nur 2 Semester[2]) in Göttingen. — Dem entsprechend sind auch Büchers Kenntnisse in der Geschichte der Sprengstoffe schwach, wenn er schreibt: „Marcus Graecus schrieb im neunten Jahrhundert" —, während das Feuerbuch von Marcus Graecus erst gegen 1250 zu Konstantinopel geschrieben wurde. — Auch seine Angaben über Baumwollweberei sind nicht richtig. — Gewaltig regt er sich über den Satz S. 77 der kleinen Schrift auf: „Togo, Kamerun und Ostafrika liefern steigende Mengen Baumwolle und Kautschuk und werden hoffentlich demnächst den größten Teil der Einfuhr Deutschlands an diesen wichtigen Rohstoffen decken können. Auch Neuguinea liefert Baumwolle". Bücher schreibt: „Nun haben i. J. 1904 (dem letzten über das wir Nachweise besitzen) Kamerun und Neuguinea überhaupt keine Baumwolle ausgeführt, Togo und Deutsch-Ostafrika zusammen 301 Tonnen = 0,04 Proz. der deutschen Baumwolleinfuhr dieses Jahres, während 1905 unsere Kautschukeinfuhr aus den deutschen Kolonien 6 Proz. des Gesamtbedarfs deckte: Kann darnach im Ernst ein halbwegs nüchterner Kopf auch nur „hoffen", daß „demnächst der größte Teil der Einfuhr" an diesen Stoffen aus unsern Kolonien könne gedeckt werden?" — Büchers Gesichtskreis geht also nicht über die Statistik von 1904 hinaus, während jeder Technologe nicht nur fragt: Was lieferten die Kolonien i. J. 1904, sondern was können sie bei richtiger Bewirtschaftung demnächst liefern?

Über Ostafrika liegt eine Notiz aus der „African World" vom 19. Januar vor, daß Prof. Vosseler vom Biol.-Landw. Institut Amani den für Cocospalmenplantagen geeigneten Boden Deutsch-Ostafrikas auf 700 000 Acres = 280 000 ha schätzt, die einen Ertrag von 700 000 t Kopra ergeben könnten. Diese hätten einen Wert von 350 Millionen Mark. (Hannov. Cour. 29. März 1907.)

Von Warburg (S. 551) wurde kürzlich ausgeführt, daß die Kolonien demnächst den Kautschukbedarf Deutschlands decken können. — Wer ferner die gewaltigen Fortschritte der Baumwollkultur (S. 550) verfolgt, welche durch Dernburg jedenfalls noch bedeutend gefördert werden, der wird einem Technologen nicht verdenken können, daß er hofft, der größte Teil der Einfuhr Deutschlands von diesen Rohstoffen werde demnächst aus den Kolonien gedeckt werden.

L. Martin schreibt in der Kreuz-Zeitung (v. 12. Jan. 1907): „. . . . Das tut ein so objektiver und ruhiger Beurteiler wie Ferd. Fischer in seinem soeben erschienenen Buche" . . . . Dagegen schreibt Bücher zum Schluß: „Einer meiner Freunde nennt diese Gattung „Hurraschriften", und wir sind in Gefahr, uns damit vor der gebildeten Welt lächerlich zu machen." — Kann ein „halbwegs nüchterner Kopf" solch dummes Zeug schreiben? Offenbar ist Bücher in solchen Fragen nicht ernst zu nehmen. Fischer.

---

1) Ich besitze von den Beckmannschen Werken 29 Bände, ferner über 300 Bände geschichtl. technol. Bücher von 1509 bis 1800! F.

2) Vgl. F. Fischer: Das Studium der technischen Chemie an den Universitäten (Braunschweig 1897) S. 5; Fischer: Chemische Technologie an den Universitäten und Technischen Hochschulen Deutschlands. (Braunschweig 1898.) — Einen Brukmann gab es nicht.

v. Fischer-Treuenfeld: Paraguay in Wort und Bild. Eine Studie über den wirtschaftlichen Fortschritt des Landes. 2. vermehrte Auflage. (Berlin, E. S. Mittler & Sohn.) Pr. 5 Mk.

Die gut ausgestattete Schrift ist recht beachtenswert.

S. Fränkel: Die Arzneimittelsynthese auf Grundlage der Beziehungen zwischen chemischem Aufbau und Wirkung. 2. Aufl. (Berlin, J. Springer.) Pr. 16 Mk.

H. Harras: Technologisches Lexikon der Textilindustrie und verwandten Gebiete. 1. Teil: Technologisches Wörterbuch, Deutsch-Englisch; 2. Teil: Sachwörterbuch. (Verlag der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp.)

Beide Bände sind in jeder Beziehung vortrefflich.

F. Hayduck: Über die Bedeutung des Eiweiß im Hefeleben. (Berlin, P. Parey.)

Die kleine Schrift enthält einen zusammenfassenden Bericht über Arbeiten des Instituts für Gärungsgewerbe zu Berlin; sie ist demgemäß recht beachtenswert.

G. Hefter: Technologie der Fette und Öle. (Berlin, Julius Springer.)

G. Heinzelmann: Jahrbuch des Vereins der Spiritusfabrikanten in Deutschland. 6. Band. Ergänzungsband zur Zeitschrift für Spiritusindustrie. (Berlin, P. Parey.)

Der vorliegende Band enthält eine große Anzahl wertvoller Arbeiten aus dem Gebiete der Spiritusindustrie und Stärkefabrikation (vgl. J. 1905, 592).

K. Heumann: Die Anilinfarben und ihre Fabrikation, IV. Teil bearbeitet von G. Schultz. (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn.)

A. Klöcker: Die Gärungsorganismen in der Theorie und Praxis der Alkoholgärungsgewerbe. Mit besonderer Berücksichtigung der Einrichtungen und Arbeiten gärungsphysiologischer und gärungstechnischer Laboratorien. 2. Aufl. (Stuttgart, Max Waag.)

J. König: Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe. (Berlin, P. Parey.) Pr. 32 Mk.

Lassar-Cohn: Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien. 4. Aufl. (Hamburg, L. Voss.)

A. Lehne: Tabellarische Übersicht über die künstlichen organischen Farbstoffe und ihre Anwendung in der Färberei und im Zeugdruck. Zweiter Ergänzungsband. Dritte (Schluß-) Lieferung. (Berlin, Julius Springer.)

O. Liebreich: Zur Frage der Borwirkungen. Eine Kritik des Dr. Wileyschen Berichtes an das amerikanische Ackerbau-Ministerium. (Berlin, August Hirschwald.)

R. Lüders: Die neueren Arzneimittel in ihrer Anwendung und Wirkung, unter Mitwirkung von W. Thom. (Leipzig, B. Konegen.)

B. Malenkovic: Die Holzkonservierung im Hochbau, mit besonderer Rücksichtnahme auf die Bekämpfung des Hausschwammes. (Wien, A. Hartleben.) Pr. 6 Mk.

Der Verf. beschreibt sehr ausführlich und sachgemäß die Chemie des Holzes, die Zerstörungsursachen des Holzes, dann die Konservierung desselben. Es verdient die Beachtung aller, welche mit Holz zu tun haben.

A. Mayer: Die Gärungschemie in einzelnen Vorlesungen, neu bearbeitet von J. Meisenheimer. 6. Auflage. (Heidelberg, C. Winters Universitätsbuchh.)

R. Nietzki: Chemie der organischen Farbstoffe. 5. Auflage. (Berlin, Julius Springer.)

H. Rebs: Die Spirituslackfabrikation. (Pasing-München, A. Rebs.)

L. Rosenthaler: Neue Arzneimittel organischer Natur. (Berlin, Julius Springer.)

F. Rothenbach: Die Untersuchungsmethoden und Organismen des Gärungsessigs und seiner Rohstoffe. (Berlin SW., Paul Parey.) Pr. 12 Mk.

A. Rümpler: Ausführliches Handbuch der Zuckerfabrikation. (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn.) Pr. 15 Mk.

Schimmel & Cp. (Gebr. Fritzsche): Berichte.

Die beiden Hefte für 1906 der rühmlichst bekannten Fabrik ätherischer Öle, Essenzen und chemischer Präparate enthalten eine Fülle von Mitteilungen und Abhandlungen besonders über ätherische Öle.

M. Schubert: Die Cellulosefabrikation (Zellstoffabrikation). 3. Aufl. von Th. Knösel. (Berlin, M. Krayn.) Pr. 5 Mk.

A. Schiffner: Die Maschinen-Einrichtungen von Rohzuckerfabriken und Zuckerraffinerien; mit besonderer Berücksichtigung ihres Dampfverbrauches. (Selbstverlag, Prag 1906.)

Starke: Die Berechtigung des Alkoholgenusses. (Stuttgart, J. Hoffmann.)

A. Tschirch: Die Harze und die Harzbehälter, mit Einschluß der Milchsäfte. (Berlin, Gebr. Borntråger.)

L. Ubbelohde: Handbuch der Chemie und Technologie der Öle und Fette. (Leipzig, S. Hirzel.)

F. Ulzer und J. Klimont: Allgemeine und physiologische Chemie der Fette. (Berlin, J. Springer.)

Wahl und Henius: Sechszehntes Jahresprogramm der Brautechnischen Lehranstalt in Chicago.

Auch für deutsche Leser beachtenswert.

K. Windisch: Die chemischen Vorgänge beim Werden des Weines. (Plieningen, Find.)

G. Zerr und R. Rübencamp: Handbuch der Farbenfabrikation. (Dresden, Steinkopf & Springer.) Pr. 27 Mk.

F. Zetzsche: Die wichtigsten Faserstoffe der europäischen Industrie. Anleitung zur Erkennung und Unterscheidung. 2. Auflage. (Kötschenbroda-Leipzig, Thalwitzer.) Pr. 3 Mk.

Autoren-Register.

Sach-Register.

Verzeichnis der Deutschen Reichspatente.

